

□ Japan Patent Office(JP) □ Patent application publication
□ Unexamined patent publication bulletin(A) JP11-302228

43. Publication date 2/11/1999

Request for Examination Yet not requested No. of claims 30 (Total pages 34)

21 Patent Application no. JP10-109254

22 Application Date 1998/04/20

71 Applicant 000003001

Teijin Co. Ltd.

Osaka fu, Osaka shi, Chuuou Ku, Minamimoto city 1-6-7

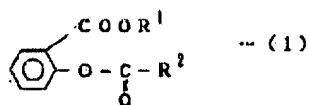
(54) [Title of the invention] Salicylate ester derivative and preparation method thereof

(57) [Abstract]

[Problem] To obtain salicylate ester derivative that effectively functions as polycarbonate end capping agent or polymerization accelerator. Because of that, it can suitably be used for optical material that has excellent hue.

[Steps to solve the problem]

Salicylate ester derivative represented by below mentioned formula (1) with impurity content less than the fixed value.

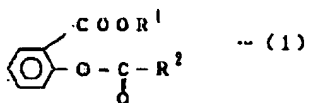


(wherein, R¹ is methyl or ethyl group, R² may be substituted alkyl group with 1 to 30 carbon atoms, alkoxy group with 1 to 30 carbon atoms, aryl group with 6 to 30 carbon atoms, aryloxy group with 6 to 30 carbon atoms, aralkyl group with 6 to 30 carbon atoms, or aralkyloxy group with 6 to 30 carbon atoms).

[Claim(s)]

[Claim 1]

Salicylate ester derivative represented by below mentioned formula (1), where chloride content is less than 100 ppm.



(wherein, R¹ is methyl or ethyl group, R² may be alkyl group with 1 to 30 carbon atoms, alkoxy group with 1 to 30 carbon atoms, aryl group with 6 to 30 carbon atoms, aryloxy group with 6 to 30 carbon atoms, aralkyl group with 6 to 30 carbon atoms, or aralkyloxy group with 6 to 30 carbon atoms. Here, R² may be substituted with methoxycarbonyl group, ethoxycarbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, aryloxy carbonyl group with 6 to 10 carbon atoms, or aryloxy carbonyl group.

[Claim 2]

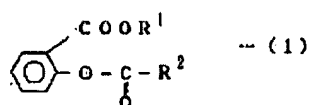
Salicylate ester derivative mentioned in claim 1, wherein total nitrogen content is less than 100 ppm.

[Claim 3]

Salicylate ester derivative mentioned in claims 1 to 2, wherein total metal element content is less than 30 ppm.

[Claim 4]

The preparation method of salicylate ester derivative represented by below mentioned formula (1),

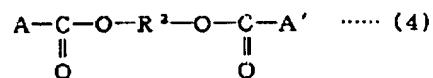
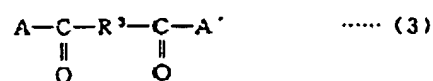


(wherein, R¹ is methyl or ethyl group, R² may be alkyl group with 1 to 30 carbon atoms, alkoxy group with 1 to 30 carbon atoms, aryl group with 6 to 30 carbon atoms, aryloxy group with 6 to 30 carbon atoms, aralkyl group with 6 to 30 carbon atoms, or aralkyloxy group with 6 to 30 carbon atoms. Here, R² may be substituted with methoxycarbonyl group, ethoxycarbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, aryloxy carbonyl group with 6 to 10 carbon atoms, or aryloxy carbonyl group), mentioned in claim 4 is characterized by reacting phosgene series, and halogen compound or halogenated carboxylate ester represented by below mentioned formula (2), (3), and (4),

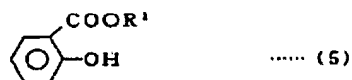
[Formula 2]

(3) 式(4)

【化2】



(wherein, A, A' is halogen, R² is same as formula (1), R³ is bivalent alkylene with 1 to 30 carbon atoms, aryl group, and aralkylene group), and salicylate ester represented by below mentioned formula (5),



(wherein, R¹ is methyl or ethyl group), in the presence of chloride compound.

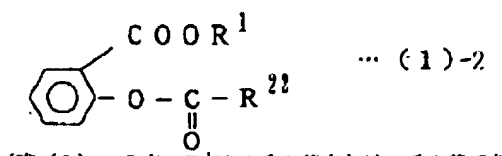
[Claim 5]

The preparation method of salicylate ester derivative mentioned in claim 4, wherein phosgene series, halogenated compound selected from the group of acid halogenated compound and halogenated carboxylate ester represented by above mentioned formulas (2) to (4), and salicylate ester represented by formula (5), each contains metal element less than 100 ppm.

[Claim 6]

Salicylate ester derivative mentioned in claims 1 to 3 is represented by below mentioned formula (1)-2.

[Formula 5]



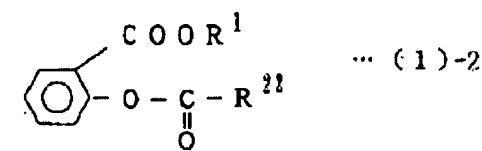
(wherein, R¹ is methyl or ethyl group, R²² may be aryl group with 6 to 30 carbon, aryloxy

group with 6 to 30 carbon atoms, aralkyl group with 6 to 30 carbon atoms, or aralkyloxy group with 6 to 30 carbon atoms. Here, R²² may be substituted with methoxycarbonyl group, ethoxycarbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, aryloxy carbonyl group with 6 to 10 carbon atoms, or aryloxy carbonyl group).

[Claim 7]

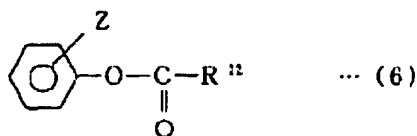
Salicylate ester derivative represented by below mentioned formula (1)-2,

[Formula 6]



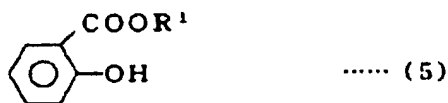
(wherein, R¹ is methyl or ethyl group, R²² may be aryl group with 6 to 30 carbon, aryloxy group with 6 to 30 carbon atoms, aralkyl group with 6 to 30 carbon atoms, or aralkyloxy group with 6 to 30 carbon atoms. Here, R²² may be substituted with methoxycarbonyl group, ethoxycarbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, aryloxy carbonyl group with 6 to 10 carbon atoms, or aryloxy carbonyl group), is prepared from aromatic ester derivative represented by formula (6),

[Formula 7]



(wherein, Z may be same or different hydrogen atom, and group selected from the group comprising alkyl group with 1 to 4 carbon atoms, R²² is same as formula (1)-2), and salicylate ester represented by formula (5), in the presence of catalyst.

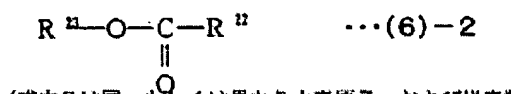
[Formula 8]



[Claim 8]

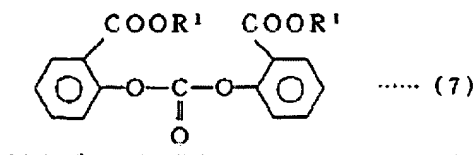
Salicylate ester derivative represented by above-mentioned formula (1)-2 is prepared from aromatic ester derivative represented by formula (6)-2,

[Formula 9]



(wherein, Z may be same or different hydrogen atom, and group selected from the group comprising alkyl group with 1 to 4 carbon atoms, R²² is same as formula (1)-2, R²³ is aryl group with 1 to 30 carbon atoms, and aralkyl group with 1 to 30 carbon atoms.), and aromatic carbonic ester represented by formula (7),

[Formula 10]



(wherein, R¹ is methyl or ethyl group), in the presence of catalyst.

[Claim 9]

The preparation method of salicylate ester derivative mentioned in claims 7, 8, wherein chloride content is less than 100 ppm in each salicylate ester represented by above mentioned formula (5), aromatic ester derivative represented by formula (6) and (6)-2, and aromatic carbonic ester represented by above mentioned formula (7).

[Claim 10]

The preparation method of salicylate ester derivative mentioned in claims 7 to 9, wherein total metal content is less than 50 ppm in each salicylate ester represented by above

mentioned formula (5), aromatic ester derivative represented by formula (6) and (6)-2, and aromatic carbonic ester represented by above mentioned formula (7).

[Claim 11]

The preparation method of salicylate ester derivative mentioned in claims 4, 5 and 7 to 10, wherein moisture content is less than 5% by weight in halogen series and halogen compound represented by formulas (2) to (4), salicylate ester represented by above mentioned formula (5), aromatic ester derivative represented by formula (6) and (6)-2, and aromatic carbonic ester represented by above mentioned formula (7).

[Claim 12]

The preparation method of salicylate ester derivative mentioned in claims 4 to 5 and 7 to 11, wherein aromatic monohydroxy compound is contained less than 3% by weight in halogen series and halogen compound represented by formulas (2) to (4), salicylate ester represented by above mentioned formula (5), aromatic ester derivative represented by formula (6) and (6)-2, and aromatic carbonic ester represented by above mentioned formula (7).

[Claim 13]

The preparation method of salicylate ester derivative mentioned in claims 7 to 12, wherein catalyst used is alkali metal, alkali earth metal, group 3 of elemental periodic table, and compounds of group 12.

[Claim 14]

The preparation method of salicylate ester derivative mentioned in claims 7 to 12, wherein catalyst can be atleast one kind selected from the group of lanthanum oxide, calcium oxide, alkoxide of lanthanum, and zinc carboxylate.

[Claim 15]

The method mentioned in claim 14, wherein lanthanum oxide is used as catalyst, and the weight reduction is within 3% when oxides are maintained at 500°C for 1 hr.

[Claim 16]

The preparation method of salicylate ester derivative mentioned in claims 7 to 12, wherein catalyst can be atleast one kind selected from the group comprising nitrogen containing basic compound and phosphorous basic compound.

[Claim 17]

The preparation method of salicylate ester derivative mentioned in claims 4 to 5, and 7 to 16 is characterized by the fact that the catalyst mentioned in claim 7 and 8 or/and nitrogen containing basic compound mentioned in claim 4 left after the completion of the reaction, adds atleast one of the compound selected from the group comprising inorganic acidic compound or acidic compound of organic sulfonate, acidic compound salt, and acidic compound derivatives, deactivates and /or neutralizes.

[Claim 18]

The preparation method of salicylate ester derivative mentioned in claim 17, wherein inorganic acidic compound is phosphoric acid and /or its condensed product.

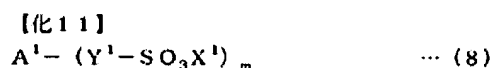
[Claim 19]

The preparation method of salicylate ester derivative mentioned in claim 17, wherein inorganic acidic compound is solid acid.

[Claim 20]

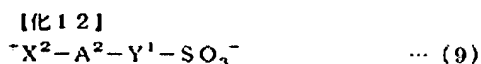
The preparation method of salicylate ester derivative mentioned in claim 17, wherein organic sulfonate compound is represented by the following general formula (8),

[Formula 11]



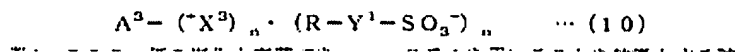
(wherein, A¹ is substituted or non-substituted m valent hydrocarbon with 1 to 30 carbon atoms, Y¹ is single bond or oxygen atom, X¹ is hydrogen atom, or secondary or tertiary bivalent hydrocarbon with 2 to 30 carbon atoms, metal cation of 1 equivalent, ammonium cation or phosphonium cation, m varies from 1 to 4), below mentioned general formula (9),

[Formula 12]



(wherein, A² is bivalent hydrocarbon with 1 to 30 carbon atoms, +X² is binary to tertiary ammonium cation or phosphonium cation, Y¹ is same as above), and below mentioned general formula (10),

[Formula 13]



(wherein, A³ is n valent hydrocarbon with 1 to 30 carbon atoms, +X³ is binary to tertiary ammonium cation or phosphonium cation, R is monovalent hydrocarbon with 1 to 30 carbon atoms, n is from 2 to 4, Y¹ is same as above).

[Claim 21]

The method mentioned in any of claims from 17 to 20, wherein acidic compound is used from 0.001 to 1% by weight against salicylate ester derivative represented by above mentioned formula (1).

[Claim 22]

The preparation method of salicylate ester derivative mentioned in claims 4 to 5, 7, and 9 to 21, wherein when aromatic carbonate is manufactured by fusion method, in end capping reaction where salicylate ester derivative is used as end capping agent, or R² in above mentioned formula (1) is substituted by methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, or 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, in polymerization acceleration reaction where salicylate ester derivative is used as polymerization accelerator is represented by aryl group with 6 to 30 carbon, aryloxy group with 6 to 30 carbon atoms, or aralkyloxy group with 6 to 30 carbon atoms. Here, the produced salicylate ester represented by above-mentioned formula (5) is recovered, and recovered salicylate ester is used.

[Claim 23]

The preparation method of salicylate ester derivative mentioned in claim 22, wherein the recovered salicylate ester is purified atleast once, and purified salicylate ester is taken into use.

[Claim 24]

The preparation method of aromatic polycarbonate is characterized by using salicylate ester derivative (mentioned in claims 1 to 3, and 6) as end capping agent in the

manufacturing process of aromatic polycarbonate by fusion method.

[Claim 25]

The preparation method of aromatic polycarbonate, wherein in the process of manufacturing aromatic carbonate by fusion method, where salicylate ester derivative is used as polymerization accelerator is represented by aryl group with 6 to 30 carbon, aryloxy group with 6 to 30 carbon atoms, aralkyl group with 6 to 30 carbon atoms, or aralkyloxy group with 6 to 30 carbon atoms, and R² in above mentioned formula (1) is substituted by methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, or 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group.

[Claim 26]

The preparation method of aromatic polycarbonate, wherein in the process of manufacturing aromatic carbonate by fusion method, where salicylate ester derivative is used as polymerization accelerator is represented by aryl group with 6 to 30 carbon, aryloxy group with 6 to 30 carbon atoms, aralkyl group with 6 to 30 carbon atoms, or aralkyloxy group with 6 to 30 carbon atoms, and R²² in formula (1)-2 of claim 6 is substituted with methoxycarbonyl group, ethoxycarbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group.

[Claim 27]

The preparation method of aromatic polycarbonate is characterized by using manufactured salicylate ester derivative (mentioned in claims 4 to 5, and 7 to 23) as end capping agent in the manufacturing process of aromatic polycarbonate by fusion method.

[Claim 28]

The preparation method of aromatic polycarbonate is characterized by using manufactured salicylate ester derivative (mentioned in claims 4 to 5, and 7 to 23) as polymerization accelerator in the manufacturing process of aromatic polycarbonate by fusion method.

[Claim 29]

Aromatic polycarbonate is manufactured by fusion method is used as optical material, and manufactured salicylate ester derivative (mentioned in claims 4 to 5, and 7 to 23) is used as polymerization accelerator and /or end capping agent in the process.

[Claim 30]

Aromatic polycarbonate mentioned in claim 29, wherein optical material is optical disc substrate.

[Detailed description of the Invention]

[0001]

[Technical field related to the invention]

The invention relates to salicylate ester derivative and manufacturing method thereof, with impurities content less than the fixed value. Specifically, it relates to salicylate ester derivative and its manufacturing method that has high quality and reactivity, which is used as polymerization accelerator and /or end capping agent in the manufacturing process of aromatic polycarbonate.

[0002]

According to the use of salicylate ester derivative, it can be used to manufacture aromatic polycarbonate that is very useful for optical material. The obtained aromatic polycarbonate is used for optical material, specifically it is preferred to use for optical disc.

[0003]

[Prior Art]

Polycarbonate is widely used as it excels in mechanical properties, e.g., impact resistance, heat resistance, transparency, etc.. Specifically, polycarbonate having repeating units of bisphenol A (2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane) is used for optical media, such as compact disc, CD-ROM, etc., and recently the demand has been increased drastically.

[0004]

As the manufacturing method of polycarbonate, aromatic diol, e.g., bisphenol A is directly

reacted with phosgene (interface polymerization method), or transesterification reaction between aromatic diol and diaryl carbonate, e.g., diphenyl carbonate in molten state (fusion method) are known.

[0005]

In such manufacturing processes, fusion reaction when compared to interface polymerization reaction, it does not use molten halogenated compound, e.g., poisonous phosgene or methylene chloride, and has an advantage of inexpensive manufacture, and promising future.

[0006]

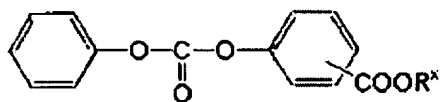
In polycarbonate manufactured by such process, the physical properties of obtained polymer can be improved by controlling the constitution of terminal group.

[0007]

In kokai no. JP07-39483 and JP06-157739, a specific compound (acid diester with 17 to 50 carbon atoms) represented by the following formula,

[0008]

[Formula 14]

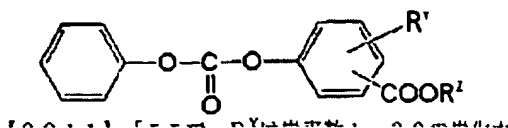


[0009]

[Here, R^x is hydrocarbon with 3 to 36 carbon atoms], or represented by below-mentioned formula,

[0010]

[Formula 15]



[0011]

[Here, R' is hydrocarbon with 1 to 30 carbon atoms], is used to end cap. However, an end capping agent mentioned in above publication has an disadvantage of delayed time during reaction. As per the compound used as an end capping agent, nothing is mentioned about the affect of impurities, which are present in an end capping agent, on the end capping reaction speed or hue of obtained polymer.

[0012]

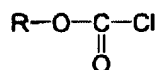
According to the Inventor in kokai no. JP10-36497 or US 5,696,222, specific carbonate diester derivative containing salicylate ester derivative as elimination group in composition is effectively used as end capping agent during the manufacturing of polycarbonate by fusion method. However, there is no investigation regarding the affect of impurities, which are present in carbonate diester, on polymer, or formation of a derivative.

[0013]

As the method of preparing carbonate diester compound, e.g., as mentioned in kokai no. JP52-111540, chloroformate represented by below mentioned formula,

[0014]

[Formula 16]



[0015]

(Wherein, R may be phenyl or benzyl group), alcohol series represented by below mentioned general formula, and base group amine are coupled together to form carbonate diester compound.

[0016]

[Formula 17]



(Wherein, R is alkyl group).

[0017]

When prepared by this process, since chlorine or nitrogen is present in large amount, there are chances of mixing of chlorine or nitrogen impurities in carbonate diester obtained after preparation conditions or purification process.

[0018]

When carbonate diester with large amount of impurities is used as end capping agent for polycarbonate, the reaction does not proceed successfully, and the hue of obtained polymer also gets deteriorated. In order to solve the problem, the research was carried out.

[0019]

[Steps to solve the problem]

The objective of the invention is to provide suitable polycarbonate for optical material, e.g., optical disc substrate by adjusting the amount of impurities, which are present in salicylate ester derivative that acts as end capping agent or polymerization accelerator for polycarbonate, less than the fixed value so that the end capping reaction rate or polymerization reaction rate is not affected, and further with excellent hue.

[0020]

Regarding a useful salicylate ester derivative as end capping agent or polymerization accelerator for polycarbonate, a compound with lesser amount of impurities is mentioned.

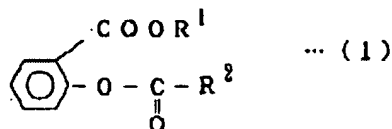
[0021]

Salicylate ester derivative

Here, salicylate ester derivative is represented by below-mentioned formula (1),

[0022]

[Formula 18]



(wherein, R^1 is methyl or ethyl group, R^2 may be alkyl group with 1 to 30 carbon atoms, alkoxy group with 1 to 30 carbon atoms, aryl group with 6 to 30 carbon atoms, aryloxy group with 6 to 30 carbon atoms, aralkyl group with 6 to 30 carbon atoms, or aralkyloxy group with 6 to 30 carbon atoms. Here, R^2 may be substituted with methoxycarbonyl group, ethoxycarbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, aryloxy carbonyl group with 6 to 10 carbon atoms, or aryloxy carbonyl group).

[0024]

Alkyl group with 1 to 30 carbon atoms can be straight chain, branched chain, ring, or can have unsaturated group. The examples of alkoxy group are straight chain alkoxy group, e.g., methoxy, ethoxy, n-propoxy, n-butoxy, n-hexyloxy, n-octyloxy, n-nonyloxy, n-stearyloxy, n-docosanyloxy, n-hexacosanyloxy, etc., branched alkoxy group, e.g., isopropoxy, 3-hexyldodecanyloxy, etc., unsaturated alkoxy group, e.g., aryloxy, butenyloxy, pentenyloxy, hexenyloxy, dodecenyloxy, etc., cyclic alkyloxy, e.g., cyclohexyloxy, etc..

[0026]

As aryl group with 6 to 30 carbon atoms, phenyl, naphthyl, anthranyl, biphenyl, phenyloxy, etc..

[0028]

The examples of aralkyl with 6 to 30 carbon atoms are aryl substituted alkyl group, e.g., benzyl, 4-phenylbutyl, 2,2-diphenylpropyl, 10-naphthyldecanyl, 3-phenyltetracosanyl, 4-phenyl-2-dodecanyl, 3,5-diphenylcyclohexyl, etc., alkyl substituted aryl group, e.g., 6-propyl naphthyl, 4-dinonylphenyl, 6-butylanthranyl, 4-octylbiphenyl, 4-cyclohexylphenyl, 3,5-dihexanyl phenyl, 2-t-butylphenyl, etc., aralkyl group, e.g., 4-cumylphenyl, 2,4-dimethyl-4-cumylphenyl, etc..

[0029]

The examples of aralkyloxy with 6 to 30 carbon atoms are aryl substituted alkoxy group, e.g., benzyloxy, 4-phenyl butyloxy, 2,2-diphenyl propyloxy, 10-naphthyldecanyloxy, 3-phenyltetracosanyloxy, 4-phenyl-2-dodecenyloxy, 3,5-diphenyl cyclohexyloxy, etc., alkyl substituted aryloxy group, e.g., 6-propyl naphthyloxy, 2,4-dinonyl phenoxy, 6-butyl

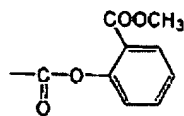
anthraniloxy, 4-octyl biphenoxy, 4-cyclohexyl phenoxy, 3,5-dihexenyl phenoxy, 2-t-butylphenoxy, etc., 4-cumyl phenoxy, 2,4-dimethyl-4-cumyl phenoxy, etc..

[0030]

The above mentioned alkyl group, alkoxy group, aryl group, aryloxy group, aralkyl group, aralkyloxy group can be substituted by methoxy carbonyl group, ethoxycarbonyl group or below mentioned formula, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group,

[0031]

[Formula 19]



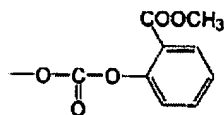
[0032]

[Formula 20]

2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group represented by below mentioned formula,

[0033]

[Formula 20]

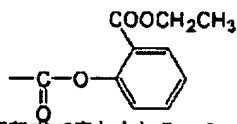


[0034]

2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group represented by below mentioned formula,

[0035]

[Formula 21]

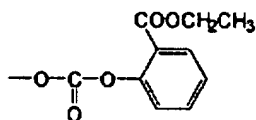


[0036]

2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group represented by below mentioned formula,

[0037]

[Formula 22]



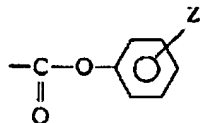
[0038]

Aryloxy carbonyl group or aralkyloxy carbonyl group represented by below-mentioned

formula,

[0039]

[Formula 23]



[0040]

(Here, Z is hydrogen atom, or alkyl group with 1 to 4 carbon atoms.).

[0041]

Alkyl group with 1 to 4 carbon atoms represented by Z may be methyl, ethyl, n-propyl, i-propyl, n-butyl, sec-butyl, and t-butyl.

[0042]

The concrete examples of salicylate ester derivative are

2-methyloxycarbonylphenyl-methylcarbonate,

2-methyloxycarbonylphenyl-n-butylcarbonate,

2-methyloxycarbonylphenyl-n-hexylcarbonate,

2-ethyloxycarbonylphenyl-n-nonylcarbonate,

2-methyloxycarbonylphenyl-n-stearylcarbonate,

2-methyloxycarbonylphenyl-n-octacosanylcarbonate,

2-methyloxycarbonylphenyl-phenylcarbonate, 2-ethyloxycarbonylphenyl-phenylcarbonate,

2-methyloxycarbonylphenyl-p-t-butylphenylcarbonate,

2-ethyloxycarbonylphenyl-p-t-butylphenylcarbonate,

2-methyloxycarbonylphenyl-naphthylcarbonate,

2-ethyloxycarbonylphenyl-biphenylcarbonate,

2-methyloxycarbonylphenyl-□□□□ phenylcarbonate,

2-methyloxycarbonylphenyl-p-cumylphenylcarbonate,

2-ethyloxycarbonylphenyl-p-cumylphenylcarbonate,

bis(2-methyloxycarbonylphenyl)carbonate,

2-methyloxycarbonylphenyl-phenylacetate, 2-methyloxycarbonylphenyl-n-butylate,

2-methyloxycarbonylphenyl-n-hexalate,

2-methyloxycarbonylphenyl-n-nonylate,

2-methyloxycarbonylphenyl-n-stearate,

bis(2-methyloxycarbonylphenyl)terephthalate,

bis(2-methyloxycarbonylphenyl)isophthalate, bis(2-ethyloxycarbonylphenyl)terephthalate,

bis(2-ethyloxycarbonylphenyl)isophthalate, bis(2-methyloxycarbonylphenyl)cosanate,

bis(2-ethyloxycarbonylphenyl)adipate,

1,4-butanediolbis(2-ethyloxycarbonylphenyl)carbonate,

and

1,10-decandiolbis(2-ethyloxycarbonylphenyl)carbonate, etc..

[0043]

Impurities in salicylate ester derivative

In the invention, salicylate ester derivative represented by above-mentioned formula (1) contains impurities less than the fixed value.

[0044]

Salicylate ester derivative mentioned in the invention functions as end capping agent for polycarbonate, but when used as an end capping agent, it should be added 3 to 5% by weight against 100 parts by weight of polymer. Since, it seals the terminal, the impurities present in an end capping agent affects the quality of the polymer.

[0045]

In the invention, salicylate ester derivative represented by above-mentioned formula (1) contains chlorine less than the fixed value.

[0046]

The chlorine content is less than 100 ppm, preferably less than 30 ppm, and most preferred is less than 10 ppm. If chlorine content is more than the above mentioned range, when salicylate ester derivative is used as an end capping agent, the rate of end capping reaction falls down significantly, and it also affects the hue of the polymer.

[0047]

The chlorine content can be measured by element analysis. Preferably, it is measured by Doman particle current titration method.

[0048]

The reason of mixing of chlorine atom is that when phosgene, acid halides, or halide esters are used as synthetic material, it is easy for chlorine atom to mix. Unreacted chlorine or isolated chloride ion is easy to remove by washing after the synthesis of salicylate ester derivative, but it can effectively be removed by the following method.

[0049]

As the method to reduce the amount of chlorine contained in salicylate ester derivative, e.g., method of repetitive washing with hot water, or dissolving of salicylate ester derivative in organic solvent, and then wash with neutral to basic aqueous solution, or removing chlorine by using chlorine absorbent, e.g., hydrotalcite, or absorption of chlorine by ion exchange resin.

[0050]

The nitrogen content is preferred to be less than the fixed value in salicylate ester derivative. The nitrogen content is less than 100 ppm, preferably less than 30 ppm, and most preferred is less than 10 ppm. If chlorine nitrogen is more than the above-mentioned range, the hue of the polymer is affected when salicylate ester derivative is used as an end-capping agent for polycarbonate.

[0051]

As the method to reduce the amount of nitrogen contained in salicylate ester derivative, e.g., method of washing with neutral water (hot water), washing with acidic aqueous solution with pH less than 6, removal with the help of acidic ion exchange resin.

[0052]

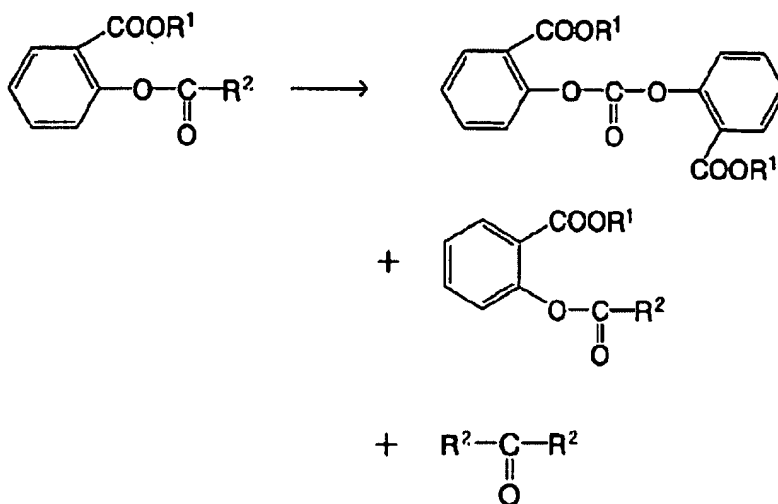
The metal content in salicylate ester derivative is preferred to be less than 30 ppm. The metal elements are sodium, potassium, iron, chrome, manganese, nickel, etc.. It can be measured by element absorption analysis or Plasma ion radiation analysis (ICP).

[0053]

The preferred metal content is less than 10 ppm, preferably less than 5 ppm, and most preferred is less than 2 ppm. If metal content is more, the heat supplied for the reaction of above mentioned salicylate ester derivative would cause uneven reaction at the step of fusion, would deteriorate the hue of polymer, and end capping reaction would also be affected. Here, uneven reaction means the change in chemical structure of salicylate ester derivative from the below mentioned scheme.

[0054]

[Formula 24]



[0055]

As the method to reduce the amount of metal contained in salicylate ester derivative, e.g., method of washing with neutral water (hot water), compound that forms metal ions, e.g., ethylene diamine 4 acetate, oxalic acid, citric acid, piperidine, etc. or ion exchange resin, polymers that absorb metal, e.g., polyaryl amine, polyacrylic acid, polyvinyl alcohol, alginic acid, etc., and using the compound that substitutes the metal, e.g., crown ether.

[0056]

The method of removing various metals can also be adopted as the method of reducing the metal content. Since, there is a disparity in the volume, the method can be selected depending upon the target metal to be removed as impurity. Moreover, the combination of these methods can also help in achieving the objective.

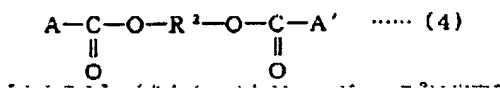
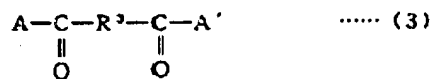
[0057]

Preparation reaction 1 of salicylate ester derivative

As the preparation reaction of salicylate ester derivative, phosgene series, halogen compound or halogenated ester represented by below mentioned formulas (2), (3) and (4),

[0058]

[Formula 25]

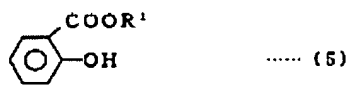


[0059]

[Wherein, A' is halogen, R³ is bivalent arylene group or aralkyl group with 1 to 3 carbon atoms], and salicylate ester represented by below mentioned formula (5),

[0060]

[Formula 26]



are reacted in the presence of nitrogen containing basic compound.

[0062]

Here phosgene series is phosgene(Cl-CO-Cl), phosgene dimmer(Cl-CO-O-CCl₃), and phosgene trimer(CCl₃-O-CO-O-CCl₃).

If some unreacted above mentioned halogen compound is left (phosgene series, halogen acid compound or halogenated ester), since there is probability of mixing of Cl in obtained salicylate ester derivative, the amount of unreacted halogenated compound

left in the reaction is useful in decreasing the amount of Cl.

[0063]

Impurities present in raw material in the preparation reaction 1 of salicylate ester derivative

The metal element is preferred to be present in less than 100 ppm in phosgene series, acid halide compound or halogenated ester represented by above-mentioned formulas (2) to (4), and salicylate ester represented by formula (5). If metal content is more than

this range, the yield of the reaction is reduced, and further obtained salicylate ester derivative contains metal elements, which is undesirable.

[0064]

Reaction conditions for the preparation reaction 1 of salicylate ester derivative

As nitrogen containing basic compound in the preparation reaction, generally, any of the halide acid and hydroxyl group can be reacted with no restrictions. Preferably, alkali metal compounds, e.g., sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium bicarbonate, sodium carbonate, etc., alkali earth metal compound, e.g., calcium hydroxide, amine series, e.g., pyridine, trimethylamine, triethyl amine, piperidine, dimethyl aminopyridine, tetramethyl ammonium hydroxide, ethanol amine, ethylene diamine, polyaryl amine, etc. are used.

[0065]

There is no restriction regarding the solvent use in the the above mentioned preparation reaction, but preferably organic solvent, e.g., chloromethane, xylene, toluene, tetrahydrofuran, or solvents with double layer of water and organic solvent, are used. In order to proceed efficiently, solvent, such as tetramethyl ammonium chloride can be used. As preparation conditions, generally, reaction is carried out under 100°C, preferably room temperature. There is no limitation for the reactor, in order to get less impurity content after the completion of the reaction, after carrying out the above mentioned purification process (washing method), purification by distillation or recrystallization is done.

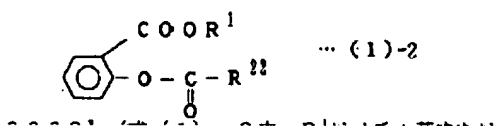
[0066]

Preparation reaction 2,3 of salicylate ester derivative

The two of the processes preparation reaction 2,3 can be used other than the preparation reaction 1, where salicylate ester derivative is represented by the formula (1)-2,

[0067]

[Formula 27]



[0068]

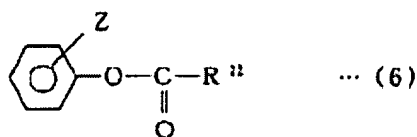
(Wherein, R^1 is methyl or ethyl group, R^{22} may be aryl group with 6 to 30 carbon, aryloxy group with 6 to 30 carbon atoms, aralkyl group with 6 to 30 carbon atoms, or aralkyloxy group with 6 to 30 carbon atoms. Here, R^{22} may be substituted with methoxycarbonyl group, ethoxycarbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, aryloxy carbonyl group with 6 to 10 carbon atoms, or aryloxy carbonyl group).

[0069]

As preparation reaction 2, salicylate ester derivative can be prepared by reacting aromatic ester derivative represented by below mentioned formula (6),

[0070]

[Formula 28]

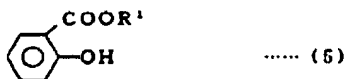


[0071]

[Wherein, Z can be same or different hydrogen atom, group selected from the group comprising alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, R^{22} is same as formula (1)-2., and salicylate ester represented by below mentioned formula (5), in the presence of catalyst.

[0072]

[Formula 29]



[0073]

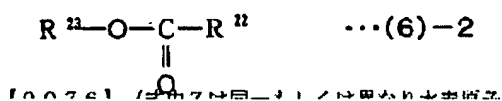
(Wherein, R^1 is methyl or ethyl group.)

[0074]

As preparation method 3, salicylate ester derivative can be prepared by reacting aromatic ester derivative represented by below mentioned formula (6)-2,

[0075]

[Formula 30]

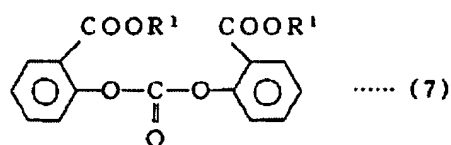


[0076]

[Wherein, Z can be same or different hydrogen atom, group selected from the group comprising alkyl group having 1 to 4 carbon atoms, R²² is same as formula (1)-2, R²³ is aryl or aralkyl group with 1 to 30 carbon atoms.], and aromatic carbonic ester represented by below mentioned formula (7), in the presence of catalyst.

[0078]

[Formula 31]



[0078]

[Wherein, R¹ is methyl or ethyl group.]

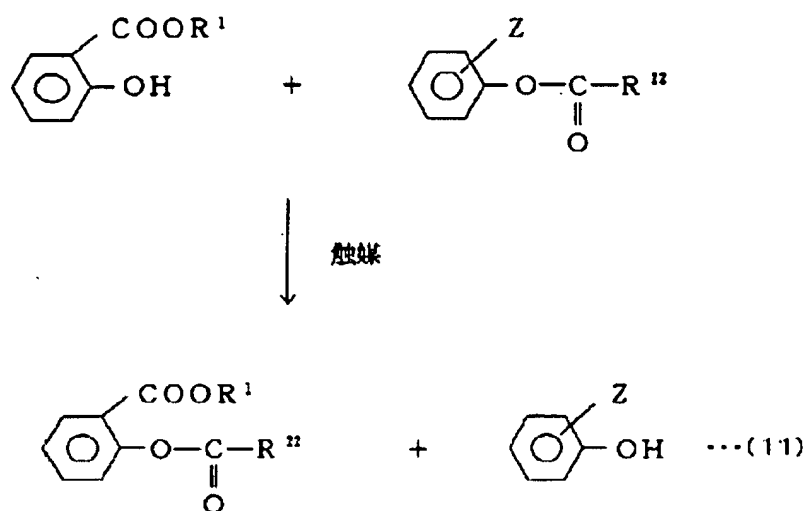
[0079]

Reaction conditions for the preparation reaction 2 of salicylate ester derivative

As reaction 2, the reaction scheme is as follows.

[0080]

[Formula 32]



[0081]

Salicylate ester derivative is obtained by atleast two kinds of mixed solutions. For example, when R²² is phenoxy group, a compound with COOR¹ group substituted at ortho position of phenoxy group, and 2 kinds of non-substituted compounds are obtained. The obtained salicylate ester derivatives can be separated with the help of distillation process.

[0082]

In the above mentioned reaction, regarding aromatic monohydroxy compound represented by formula (11) produced by the reaction, it maintains the concentration of the reactor as low as possible and rate of the reaction is fast, and also controls the undesirable side reactions, thus desirable. Therefore, the reaction solution concentration of aromatic monohydroxy compound produced by the reaction is preferred to be maintained at less than 2%, more preferably less than 1%. When the concentration of aromatic monohydroxy compound exceeds the above-mentioned range, other than the physical properties, undesirable side reactions occur easily and reaction rate is also delayed.

[0083]

In order to suppress the concentration of above mentioned aromatic monohydroxy compound, it is preferred to carry out the reaction under reduced pressure. The most preferred is to carry out the reaction at the temperature at which evaporated aromatic monohydroxy compound is recovered under pressure. The range of temperature of the

reaction is 100 to 300°C, preferably 150 to 280°C, and most preferred is 170 to 260°C. the reduced pressure is less than 600 torr, preferably 500 to 1 torr, and most preferred is 400 to 10 torr.

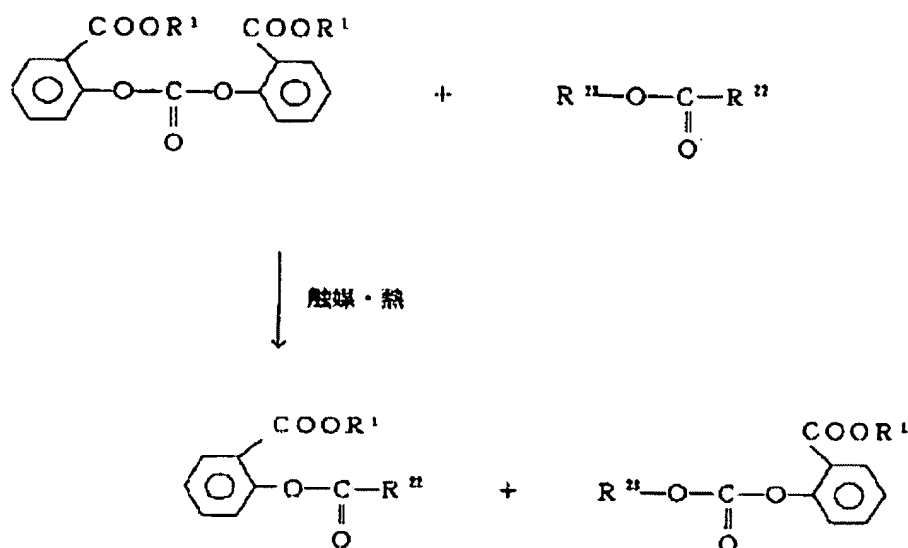
[0084]

Reaction conditions for the preparation reaction 3 of salicylate ester derivative

As reaction 3, the reaction scheme is as follows.

[0085]

[Formula 33]



[0086]

Salicylate ester derivative is obtained by atleast two kinds of mixed solutions. The obtained salicylate ester derivatives can be separated with the help of distillation process.

[0087]

As reaction conditions, the raw materials are required to be in molten state. The temperature range of the reaction is 100 to 300°C, preferably 120 to 280°C, and most preferred is 140 to 260°C, but it is adjusted according to boiling and freezing point of raw materials and target object. The reduced pressure can be normal pressure, but nitrogen

substitution was carried out at 133.32 Pa (100 torr).

[0088]

Impurities present in raw materials of preparation reaction 2,3 of salicylate ester derivative

In preparation reaction 2,3, the preferred chloride content in salicylate ester represented by formula (5), aromatic ester derivative represented by formula (6) and (6)-2, and aromatic carbonic ester represented by formula (7) is less than 100 ppm, respectively. The preferred chloride content is less than 20 ppm, preferably 10 to 0.1 ppm. If chloride content is more than 100 ppm, it affects the activity of catalyst used in the reaction, and also lowers down the reaction activity, thus undesired.

[0089]

Moreover, if chloride content of one of the material is less than 100 ppm, and one of the materials is more than 100 ppm, then also it affects the activity of catalyst used in the reaction, and lowers down the reaction activity. It is important that chloride content of both the materials to be less than 100 ppm.

[0090]

There is no restriction regarding the process of reducing the chloride content less than 100 ppm, precisely, washing with hot water, processing with absorbent, e.g., hydrotalcite, or purification method are listed. Moreover, combination of any of methods, e.g., evaporation after processing with chloride absorbent does not create any hindrance.

[0091]

The chloride content in the material can be measured by element analysis. The preferred measuring method is Doman particle current titration method.

[0092]

The total amount of metal present in salicylate ester represented by formula (5), aromatic ester derivative represented by formula (6) and (6)-2, and aromatic carbonic ester represented by formula (7) is less than 50 ppm, respectively. Here, the metals can be alkali metal, iron, copper, lead, chrome, nickel, manganese, cobalt, etc.. The preferred total amount is less than 20 ppm, and most preferred is less than 10 ppm. If metal content is high, it affects the activity of catalyst used in the reaction, and also side reactions are

easy to occur, and thus undesirable.

[0093]

If metal content of one of the material is less than 50 ppm, and one of the materials is more than 50 ppm, then also it affects the activity of catalyst used in the reaction, and lowers down the reaction activity extremely. In order to achieve the objective of the invention, it is important that metal content of both the materials to be less than 50 ppm.

[0094]

There is no restriction regarding the process of reducing the metal content less than 50 ppm, precisely, washing with hot water, processing with absorbent, e.g., ion exchange resin, or purification method are listed. Moreover, combination of any of methods, e.g., evaporation and purification after washing with hot water does not create any hindrance.

[0095]

Impurities present in raw materials of preparation reactions 1 to 3 of salicylate ester derivative

The moisture content in phosgene series, acid halide and halogenated carbonic ester compound represented by formulas (2) to (4), salicylate ester represented by formula (5), aromatic ester derivative represented by formula (6) and (6)-2, and aromatic carbonic ester represented by formula (7) in three kinds of preparation reactions, is less than 5% by weight, preferably less than 4%, and most preferred is 1 to 0.01%. If moisture content is more, it leads to side reactions, e.g., hydrolysis of salicylate ester and carbonic ester.

[0096]

There is no restriction regarding the process of reducing the moisture content less than 5% by weight, precisely, evaporation distillation method, drying method, compression drying method, using drying agent, e.g., non hydrated magnesium sulfate, are listed. Moreover, combination of any of methods, e.g., distillation after absorbing the moisture using drying agent does not create any hindrance.

[0097]

Aromatic hydroxy compound present in phosgene series, acid halide and halogenated carbonic ester compound represented by formulas (2) to (4), salicylate ester represented

by formula (5), aromatic ester derivative represented by formula (6) and (6)-2, and aromatic carbonic ester represented by formula (7) in three kinds of preparation reactions, is less than 3% by weight.

[0098]

Here, aromatic hydroxyl compound is obtained by the hydrolysis of acid halide and halogenated carbonic ester compound represented by formulas (2) to (4), is represented by below mentioned formulas (12) and (13),

[0099]

[Formula 34]



[Wherein, X_a is alkyl group with 1 to 30 carbon atoms, aryl group with 1 to 30 carbon atoms, aralkylene group with 1 to 30 carbon atoms, substituted with methoxycarbonyl group, ethoxycarbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, aryloxy carbonyl group with 6 to 10 carbon atoms, or aryloxy carbonyl group],

[0100]

[Formula 35]



[Wherein, Y is bivalent alkylene, arylene, and aralkylene group with 1 to 30 carbon atoms.], and aromatic hydroxyl compound present as impurity in salicylate ester.

[0101]

The examples of aromatic hydroxyl compound present as impurity in salicylate ester are phenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, p-hydroxy methyl benzoate, p-hydroxy benzoic ether, etc.

[0102]

The amount of aromatic monohydroxy compound is less than 3% by weight, preferably

less than 2%, and most preferred is 1.0 to 0.01%.

[0103]

There is no restriction regarding the process of reducing aromatic monohydroxy compound less than 3% by weight, precisely, evaporation distillation before the synthesis of salicylate ester derivative, recrystallization method, processing with the help of absorbent, e.g., layered earth minerals are listed. Moreover, combination of any of methods, e.g., recrystallization after evaporation distillation does not poses any hindrance.

[0104]

Catalyst in preparation reaction 2,3 of salicylate ester derivative

The catalyst used in the preparation reaction (2,3) of salicylate ester derivative represented by the above mentioned formula (1)-2 can be any well known transesterification catalyst within the range of the reaction, but alkali metal, alkali earth metal, compounds of group 3 and 12 of periodic table are preferred to be used.

[0105]

As alkali metal compound, precisely, lithium, sodium, potassium metal or their hydroxides, chlorides, carbonates, sulfates, nitrates, organic salts, e.g., carboxylate, alkoxy series, e.g., alcoholates or phenorates, are listed.

[0106]

As alkali earth metal compound, precisely, barium, magnesium, calcium, strontium, or their hydroxides, chlorides, carbonates, sulfates, nitrates, organic salts, e.g., caboxylate, alkoxy series, e.g., alcoholates or phenorates, are listed.

[0107]

The compounds of group 3 of periodic table are lanthanide serie or actinide series, e.g., scandium, yttrium, lanthanum, etc., or their hydroxides, chlorides, carbonates, sulfates, nitrates, organic salts, e.g., caboxylate, alkoxy series, e.g., alcoholates or phenorates, are listed.

[0108]

The compounds of group 12 of periodic table are hydroxides, oxides, chlorides, carbonates, sulfates, nitrates of zinc, organic salts, e.g., caboxylate, alkoxy series, e.g., alcoholates or phenorates, are listed.

[0109]

Amongst these, calcium oxide, lanthanum oxide, lanthanum alkoxide, and zinc carboxylate are preferred to use.

[0110]

The examples of lanthanum alkoxide are aliphatic alkoxy lanthanum, e.g., trimethoxy lanthanum, triethoxy lanthanum, tripropoxy lanthanum, tricetyloxy lanthanum, tristearoxy lanthanum, tribehenyloxy lanthanum, aromatic alkoxy lanthanum, e.g., triphenyloxy lanthanum, etc.. As zinc carboxylate, zinc acetate, zinc propionate, zinc stearate, zinc behenate, zinc oxalate, zinc sebacate, zinc ascorbate, etc..

[0111]

The most preferred catalyst is lanthanum oxide. But, lanthanum oxide absorbs carbon dioxide, moisture, etc. when kept in air, and lanthanum oxide was deteriorated. If that deteriorated lanthanum oxide was used in the reaction, catalyst activity was reduced and reaction selectivity was also worsened. In order to prevent it, lanthanum oxide was heated, absorbed gas components were removed, and thus desired catalyst activity was obtained. Accordingly, lanthanum oxide used in the invention as catalyst has weight reduction within 3 % by weight, and as a method to obtain quality lanthanum oxide, calcination is carried out at 400°, preferably from 500 to 1500°C.

[0112]

The above mentioned catalyst can be used independently, or in combination. Moreover, the period of addition can be different as desired as there is no restriction regarding the use of the catalyst. The amount of catalyst used as each metal element is 1×10^{-6} to 1×10^{-2} equivalent per 1 mole of salicylate ester derivative, preferably 1×10^{-5} to 1×10^{-3} equivalent.

[0113]

In addition, nitrogen containing basic compound can also be used as catalyst. For example, ammonium hydroxide series having alkyl, aryl or aralkyl group, such as tetramethyl ammonium hydroxide (Me_4NOH), tetraethyl ammonium hydroxide (Et_4NOH), tetrabutyl ammonium hydroxide (Bu_4NOH), benzyltrimethyl ammonium hydroxide ($\psi\text{-CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$), hexadecyl trimethyl ammonium hydroxide, etc., tertiary amine series, e.g., triethyl amine, tributyl amine, dimethyl benzylamine, hexadecyl dimethyl amine, or basic salts, e.g., tetramethyl ammonium borohydride (Me_4NBH_4), tetrabutyl ammonium borohydride (Bu_4NBH_4), tetramethyl ammonium tetraphenoborate (Me_4NBPH_4), etc..

[0014]

Among these, Me_4NOH is preferred. The amount of nitrogen containing basic compound used is 1×10^{-6} to 1×10^{-2} equivalent per 1 mole of salicylate ester, preferably 1×10^{-5} to 1×10^{-3} equivalent, and most preferred is 5×10^{-5} to 5×10^{-4} equivalent. The nitrogen containing basic compound can be used independently or in combination. Moreover, it can be combined with the compound selected from the group of above-mentioned metal

catalyst (oxides, alkoxides, hydroxides, carboxylates of periodic table group 1, 2, 3 and /or 12), and there is no restriction regarding the usage method of catalyst.

[0115]

Deactivation, neutralization of salicylate ester derivative after the synthesis reaction

In above mentioned preparation reaction 1, the basic compound left after the completion of the reaction is neutralized by adding atleast one of the compound selected from the group of inorganic acidic compound and organic sulfonate acidic compound, salts of acidic compound, and derivatives of acidic compound.

[0116]

Moreover, in preparation reaction 2, the catalyst after the completion of the reaction is neutralized by adding atleast one of the compound selected from the group of inorganic acidic compound and organic sulfonate acidic compound, salts of acidic compound, and derivatives of acidic compound.

[0117]

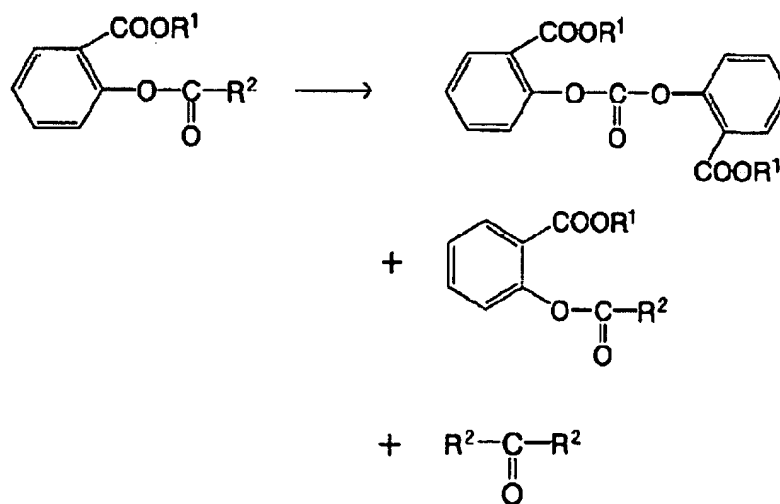
In the preparation reaction of salicylate ester derivative, when purification is done by evaporation without neutralizing the remaining basic compound and catalyst, imbalance preparation reaction of salicylate ester derivative occurs, yield is also decreased, and prevention is must.

[0118]

the imbalance reaction is carried out as follows.

[0119]

[Formula 36]



[0120]

When improper reaction occurs, the yield of salicylate ester derivative is decreased. It is possible to control the improper reaction by neutralizing the remaining basic compound by adding atleast one of the compound selected from the group comprising acidic compound derivative, and salicylate ester derivative can be prepared efficiently.

[0121]

As an inorganic acidic compound used to neutralize remaining basic compound and deactivate the catalyst, inorganic acid, solid acid are given.

[0122]

As inorganic acid, according to the definition of □□□□□□, inorganic compound can give proton, and dissociation of proton and counter ion at 25°C in water, and pH can be less than neutral. For example, phosphoric acid, sulfuric acid, nitrous acid, phosphine acid, phosphonic acid, diphosphonic acid, hydrochloric acid, pyrophosphoric acid, metaphosphoric acid, nitric acid, etc.. Moreover, their metal salts and ammonium salts can also be used.

[0123]

As solid acid, according to the definition of bronsted, inorganic compound can give proton along with solid. For example, zeolite, clay compound, metal compound, solid phosphoric acid, heteropoly acid, etc..

[0124]

Zeolite is condensed silicate salt with main chain of crystalline aluminosilicate, specifically, synthetic zeolite, e.g., ZMS-5($\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192})_{16}\text{H}_2\text{O}$ ($n < 27$), zeolite Y ($\text{Na}_{56}(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384})_{264}\text{H}_2\text{O}$, natural zeolite, e.g., mordenite ($\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96})_{24}\text{H}_2\text{O}$, □□□□□□ ($\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24})_{13}\text{H}_2\text{O}$.

[0125]

As clay compound, porcelain clay, montmorillonite, talc, clay, etc.

[0126]

As metal oxides, TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-MoO}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, etc.

[0127]

As solid phosphoric acid, 5 oxide 2 phosphorous, etc. is given.

[0128]

Heteropoly acid is produced by atleast two kinds of metals. For example, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, etc.

[0129]

From inorganic acidic compound, phosphoric acid, 5 oxide 2 phosphorous, talc, ZMS-5 are preferred to use.

[0130]

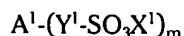
The examples of organic sulfonate compound are the compound selected from the group comprising general formula (8), (9), and (10).

[0131]

Compound represented by formula (8)

[0132]

[Formula 37]



Here, A^1 is substituted or non-substituted m valent hydrocarbon, Y^1 is single bond or carbon atom, X^1 is secondary and tertiary monovalent hydrocarbon, 1 equivalent metal cation, ammonium cation and phosphonium cation, m is from 1 to 4.

[0133]

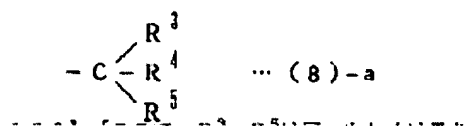
A^1 is hydrocarbon, e.g., alkyl group with 5 to 15 carbon atoms, aryl group with 6 to 15 carbon atoms, and can also be substituted with alkyl group with 1 to 15 carbon atoms.

[0134]

X^1 is secondary and tertiary monovalent hydrocarbon, e.g., secondary and tertiary alkyl group represented by below mentioned formula (8)-a

[0135]

[Formula 38]



[0136]

[Here, R^3 , R^4 , and R^5 can be same or different hydrogen atom and alkyl group with 1 to 5 carbon atoms, phenyl group or aralkyl group with 1 to 5 carbon atoms. Any two of R^3 , R^4 , and R^5 can be hydrogen atom.] In this, specifically, R^3 and R^5 can be same or different hydrogen atom, methyl, ethyl, and propyl, R^4 is methyl or phenyl group.

[0137]

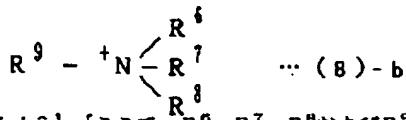
As 1 equivalent metal cation, lithium, sodium, potassium, or other alkali metal cations; calcium, barium, and other 1/2 valent alkali earth metal cation, and aluminium and other 1/2, 3 valent metal cation are listed.

[0138]

As ammonium cation, a cation represented by formula (8)-b,

[0139]

[Formula 3]



[0140]

[Here, R^6 , R^7 , R^8 and R^9 can together or independently hydrogen atom or monovalent hydrocarbon.]

[0141]

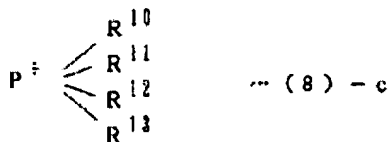
In formula (8)-b, R^6 to R^9 representing monovalent hydrocarbon can be alkyl group with 1 to 20 carbon atoms, aryl group with 6 to 10 carbon atoms or aralkyl group with 7 to 10 carbon atoms.

[0142]

As phosphonium cation, a cation represented by the formula (8)-c,

[0143]

[Formula 40]



[0144]

[Here, R^{10} , R^{11} , R^{12} and R^{13} can together or independently hydrogen atom or monovalent hydrocarbon.]

[0145]

In above mentioned formula (8)-c, R^{10} to R^{13} representing monovalent hydrocarbon may be alkyl group with 1 to 20 carbon atoms, aryl group with 6 to 10 carbon atoms, aralkyl group with 7 to 10 carbon atoms.

[0146]

Among these, X^1 is desired to be binary or tertiary alkyl group, alkali earth metal cation, cation represented by formula (8)-b and (8)-c.

[0147]

In above mentioned formula (8), m can be from 1 to 4, preferably 1 or 2.

[0148]

The concrete examples of compound represented by above mentioned formula (8) are given as follows.

[0149]

The examples are 2-phenyl-2-propyl dodecylbenzenesulfonate, 2-phenyl-2-butyl dodecylbenzenesulfonate, octyl sulfonate tetrabutyl phosphonate, decyl sulfonate

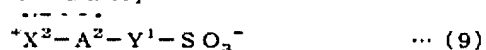
tetrabutyl phosphonate, benzyl sulfonate tetrabutyl phosphonate, dodecylbenzene sulfonate tetraethyl phosphonate, dodecylbenzene sulfonate tetrabutyl phosphonate, dodecylbenzene sulfonate tetrahexyl phosphonate, dodecylbenzene sulfonate tetraoctyl phosphonate, decylammonium butylsulfate, dodecylammonium methylsulfate, dodecylammonium ethylsulfate, dodecylmethylammonium methylsulfate, dodecyldimethylammonium tetradecylsulfate, tetradecyldimethylammonium methylsulfate, tetramethylammonium hexylsulfate, decyltrimethylammonium hexadecylsulfate, tetrabutylammonium dodecylbenzylsulfate, tetraethyl ammonium dodecylbenzylsulfate, tetraethylammonium dodecylbenzylsulfate, tetramethylammonium dodecylbenzylsulfate, etc..

[0150]

The compound represented by formula (9),

[0151]

[Formula 41]



[Here, A² is bivalent hydrocarbon, +X² is binary to quaternary ammonium cation or binary to quaternary phosphonium cation, Y¹ is same as formula (8)]. A² bivalent hydrocarbon is preferred to be bivalent saturated aliphatic hydrocarbon, specifically, alkylene with 1 to 20 carbon atoms.

[0152]

In formula (9), +X² is ammonium cation or phosphonium cation. Ammonium cation is given by formula (9)-a,

[0153]

[Formula 42]



[0154]

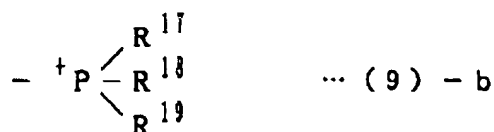
[Here, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ can together or independently be hydrogen atom or monovalent hydrocarbon.]

[0155]

R¹⁴ to R¹⁶ monovalent hydrocarbons are same as R⁶ to R⁷. Phosphonium cation is given by formula (9)-b,

[0156]

[Formula 43]



[0157]

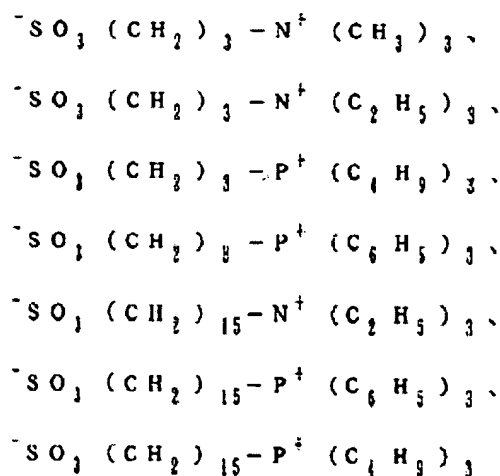
[Here, R¹⁷, R¹⁸, R¹⁹ can together or independently be hydrogen atom or monovalent hydrocarbon.] R¹⁷ to R¹⁹ monovalent hydrocarbons are same as R¹⁰ to R¹³ of formula (8)-c.

[0158]

The concrete examples of compound represented by above-mentioned formula (9) are given as follows.

[0159]

[Formula 44]

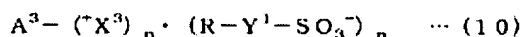


[0160]

The compound represented by formula (10),

[0161]

[Formula 45]



[Here, A³ is nvalent hydrocarbon, +X³ is ammonium or phosphonium cation, R is monovalent hydrocarbon, n is from 2 to 4, Y¹ is same as formula (8)].

A³ nvalent hydrocarbon is preferred to be saturated aliphatic hydrocarbon, e.g., alkyl group with 1 to 10 carbon atoms, alkylene with 1 to 20 carbon atoms; aryl group with 6 to 20 carbon atoms, aromatic hydrocarbon or saturated aliphatic-aromatic hydrocarbon, e.g., aralkylene with 6 to 10 carbon atoms.

[0162]

In addition, +X³ ammonium or phosphonium cation is given by formula (9)-a, and (9)-b.

[0163]

R is monovalent hydrocarbon, e.g., preferably alkyl, aryl, and aralkyl group. As alkyl group, 1 to 20 carbon atoms are preferred, as aryl group, 6 to 20 carbon atoms are preferred, and as aralkyl group, 7 to 20 carbon atoms are preferred.

[0164]

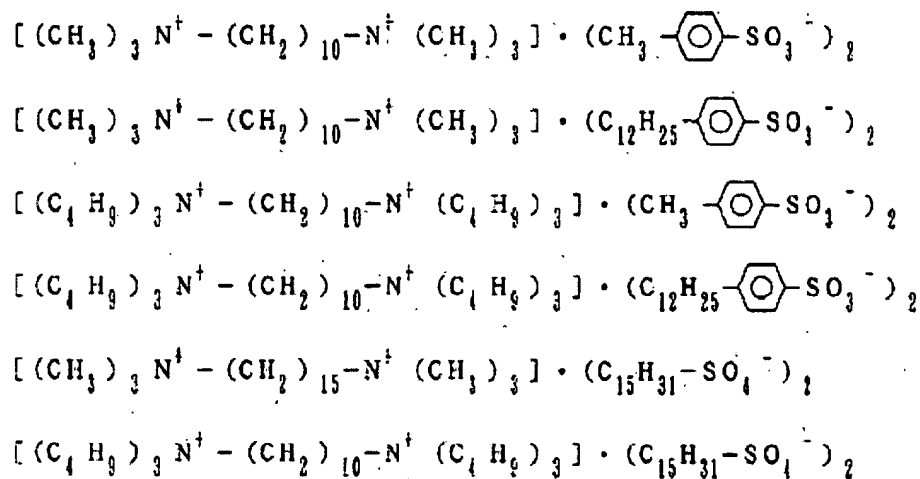
n can be 2,3 and 4, Y¹ is same, single bond or carbon atom.

[0165]

The concrete examples of compound represented by above-mentioned formula (10) are given as follows.

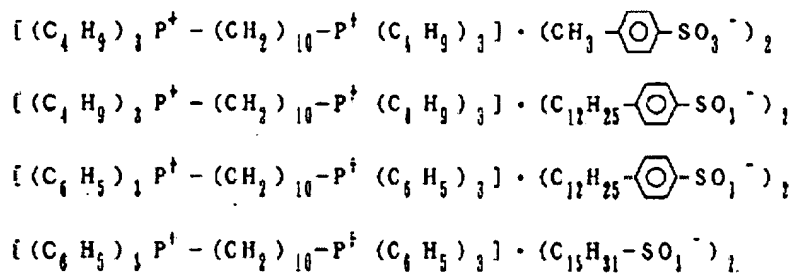
[0166]

[Formula 46]



[0167]

[化47]



[0168]

When inorganic organic acidic compound and organic sulfonate compound are used, it is necessary to adjust the acidity as per the requirement, and processing can be done before ion exchange.

[0169]

The acidic compound can be used independently or in combination.

[0170]

The amount of acidic compound used during the neutralization of remaining basic compound is 0.001 mol% to 1 mol%, preferably 0.05mol% to 0.5 mol% with respect to 1 mole salicylate ester derivative.

[0171]

The amount of acidic compound used during the deactivation of catalyst is 0.1 mol to 10 mol, preferably 0.5 mol to 5 mol, and most preferred 1.0 to 3 mol with respect to metal atom and nitrogen atom of catalyst used in synthesis reaction.

[0172]

Regarding the shape, type, material quality, surface treatment of an apparatus used for distillation in the presence of acidic compound, any kind of apparatus can be used. Preferably, distillation apparatus equipped with distillation tower that has sufficient number of steps with small loss of pressure is used, and it is good to carry out distillation.

[0173]

End capping reaction and polymerization acceleration reaction

In the invention, salicylate ester derivative containing impurities less than the specific value, and salicylate ester derivative manufactured by above-mentioned method can use end capping agent and polymerization accelerant while manufacturing aromatic polycarbonate. The use of salicylate ester derivative does not affect the rate of end capping reaction and polymerization acceleration reaction, and can manufacture aromatic polycarbonate with excellent hue.

[0174]

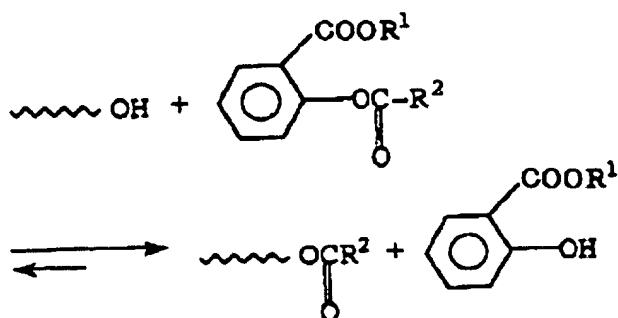
The end capping reaction takes place as follows.

[0175]

Scheme 3

[0176]

[Formula 48]



[0177]

Here end-capping reaction is, after the polymerization of polycarbonate by fusion method, hydroxyl group of terminal group of polymer is end capped by polycarbonate bond or ester bond. Precisely, after the sufficient progression of polycondensation of polycarbonate, end capping reaction can be carried out using salicylate ester derivative composition.

[0178]

the molecular weight of polycarbonate that carries out end capping and/or polymerization acceleration, generally, intrinsic viscosity of polymer in methylene chloride at 20°C is atleast 0.2, preferably 0.25 to 0.6, and most preferred is 0.3 to 0.5.

[0179]

There are no particular restrictions regarding the addition method of end capping agent. It can be added in solid form, or after melting in various kinds of solvent. Furthermore, after the completion of polycondensation reaction substantially, an end-capping agent can be added at once in a fixed quantity, or can be added n number of times after dividing the quantity.

[0180]

The amount of an end-capping agent is 0.1 to 10 times molar, preferably 0.3 to 5 times molar, and most preferred 0.5 to 2 times molar with respect to terminal hydroxyl group of polymer after the completion of polycondensation reaction.

[0181]

The pressure conditions when an end-capping agent is added are preferred to be reduced pressure conditions after the complete removal of produced phenol. Precisely, less than 133.32 hPa (100 Torr), preferably less than 66.66 hPa (50 torr), and most preferred less than 13.332 hPa (10 torr). Generally, it is implemented in the range of 1.3332 Pa to 133.32 hPa (0.01 to 100 Torr).

[0182]

After the addition of end capping agent, the reaction temperature is, generally, 250 to

360°C, preferably 260 to 340°C. If the temperature is less than the prescribed range, the polymer does not melt, and disintegration and coloring occurs at higher temperature.

[0183]

The pressure conditions for end capping reaction can be normal pressure conditions. But, in order to remove produced phenol, reduced pressure conditions are desired. Preferably, less than 133.32 hPa (100 Torr), preferably less than less than 13.332 hPa (10 torr), and most preferred 1.3332 hPa (1Torr). The reaction time is 1 to 30 minutes, preferably 1 to 20 minutes, and most preferred is 1 to 15 minutes.

[0184]

Moreover, polymerization acceleration reaction is to increase the polymerization degree by bonding hydroxyl terminal group using the above-mentioned salicylate ester derivative.

[0185]

Salicylate ester derivative represented by formula (1), wherein R² may be aryl group with 6 to 30 carbon, aryloxy group with 6 to 30 carbon atoms, aralkyl group with 6 to 30 carbon atoms, or aralkyloxy group with 6 to 30 carbon atoms, substituted with methoxycarbonyl group, ethoxycarbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, 2-(methoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyl group, and 2-(ethoxycarbonyl)phenoxy carbonyloxy group, can be used as polymerization accelerant.

[0186]

There are no particular restrictions regarding the addition method of polymerization accelerant. It can be added in solid form, or after melting in various kinds of solvent. Furthermore, it can be added at once in a fixed quantity, or can be added n number of times after dividing the quantity.

[0187]

There are no restrictions regarding the supply apparatus that supplies polymerization accelerant and reactor in which reaction is carried out.

[0188]

The amount of polymerization accelerant is 0.01 to 1 time molar, preferably 0.03 to 0.7 times molar, and most preferred 0.05 to 0.5 times molar with respect to terminal hydroxyl group of prepolymer.

[0189]

The pressure conditions when a polymerization accelerant is added are preferred to be reduced pressure conditions after the complete removal of produced phenol. Precisely, less than 133.32 hPa (100 Torr), preferably less than 66.66 hPa (50 torr), and most preferred less than 13.332 hPa (10 torr). Generally, it is implemented in the range of 1.3332

Pa to 133.32 hPa (0.01 to 100 Torr).

[0190]

After the addition of polymerization accelerant, the reaction temperature is, generally, 250 to 360°C, preferably 260 to 340°C. If the temperature is less than the prescribed range, the polymer does not melt, and disintegration and coloring occurs at higher temperature.

[0191]

The pressure conditions for polymerization acceleration reaction can be normal pressure conditions. But, in order to remove produced phenol, reduced pressure conditions are desired. Preferably, less than 133.32 hPa (100 Torr), preferably less than less than 13.332 hPa (10 torr), and most preferred 1.3332 hPa (1Torr). The reaction time is 1 to 30 minutes, preferably 1 to 20 minutes, and most preferred is 1 to 15 minutes.

[0192]

Recovery of salicylate ester

Salicylate ester derivative persented by formula (5) is produced by end capping reaction and polymerization acceleration reaction, salicylate ester can be recovered, and above mentioned end-capping agent and polymerization accelerant can be reuse as synthesis material.

[0193]

Salicylate ester derivative is recovered by proceeding the end capping reaction and polymerization acceleration reaction under reduced pressure less than 10 Torr and at high temperature atleast 240°C, and liquefying steam of evaporated salicylate ester derivative using condenser.

[0194]

Any well-known condenser can be used. It can be water-cooling type, or air cooling type.

[0195]

In the invention, the recovered salicylate ester can be used as it is for the synthesis of salicylate ester derivative, preferably it can be reused after purification.

[0196]

As purification method, any of method, such as washing with solvent can be used, but desired one is distillation purification.

[0197]

Various apparatus for purification or iron quality apparatus can be used in purification method, preferably purification apparatus using filler agent equipped with distillation tube with less loss of pressure is preferred. As lumber quality of an apparatus, stainless steel, e.g., SUS316 or SUS 304, is preferred. In internal side of iron pot, buffer treatment takes place, or chrome plating is done.

[0198]

Aromatic polycarbonate supplied to end capping reaction

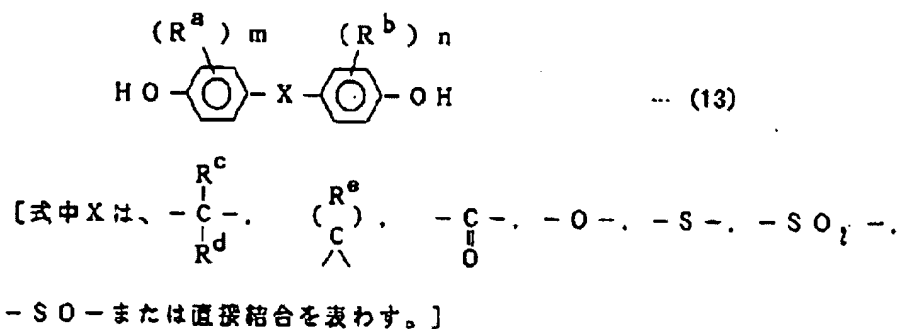
Aromatic polycarbonate supplied to end capping and polymerization acceleration reaction is polycondensed product of aromatic dihydroxy compound and carbonic diester.

[0199]

Aromatic dihydroxy compound is represented by below mentioned formula (13),

[0200]

[Formula 49]



[0201]

Aromatic dihydroxy compound is represented by formula (13).

[0202]

In above-mentioned formula (13), R^a, R^b can be same or different, hydrogen atom, halogen atom or hydrocarbon with 1 to 12 carbon atoms. As hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon with 1 to 12 carbon atoms or aromatic hydrocarbon with 6 to 12 carbon atoms, are preferred. As halogen atom, chlorine, bromine, iodine is given.

[0203]

R^c is alkylene group with 3 to 8 carbon atoms. As alkylene group, pentylene, hexylene, etc. are given.

[0204]

In above-mentioned formula R^c, R^d can be same or different, halogen atom or monovalent hydrocarbon with 1 to 12 carbon atoms. As hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon with 1 to 12 carbon atoms or aromatic hydrocarbon with 6 to 12 carbon atoms, are preferred. As halogen atom, chlorine, bromine, iodine is given.

[0205]

The concrete examples of aromatic dihydroxy compound are bis(hydroxyaryl)alkane series, e.g., 1,1-bis(4-hydroxy-t-butylphenyl)propane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(4-hydroxybromophenyl)propane; bis(hydroxyaryl)cycloalkane series, e.g., 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclopentane, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexane, etc.;

dihydroxy aryether e.g., 4,4'-dihydroxy diphenyl ether, 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethylphenyl ether, etc.; dihydroxy diaryl sulfide series, e.g., 4,4'-dihydroxy diphenyl sulfide, 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethylphenyl sulfide, etc.; dihydroxy diaryl sulfoxide series, e.g., 4,4'-dihydroxy diphenyl sulfoxide, 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethylphenyl sulfoxide, etc.; dihydroxy diaryl sulfone series, e.g., 4,4'-dihydroxy diphenyl sulfone, 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethylphenyl sulfone, etc.

[0206]

Among these, specifically, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A) is preferred to use. These aromatic dihydroxy compounds can be used independently or in combination.

[0207]

As carbonic diester, diaryl carbonate, e.g., diphenyl carbonate, ditolyl carbonate, etc.; dialkyl carbonate, e.g., dimethyl carbonate, diethyl carbonate, etc.; alkylaryl carbonate, e.g., methylphenyl carbonate, ethylphenyl carbonate, etc. are listed.

[0208]

Among these, specifically, diphenyl carbonate is used. These aromatic dihydroxy compounds can be used independently or in combination. Carbonic diester is in excess amount, preferably 1.01 to 1.20 mole with respect to 1 mole aromatic dihydroxy compound.

[0209]

Any well known catalyst can be used during the manufacturing of polymer. Among these, hydroxide of alkali metal and alkali earth metal, alcoholates, phenorates, or organic and inorganic alkali metal salts, alkali earth metal salts of ate complex and oxo acid of group 14 of periodic table, and nitrogen containing basic compounds, are preferred.

[0210]

These compounds can be present from 10^{-8} to 10^{-1} molar, preferably 10^{-7} to 10^{-2} molar with respect to 1 molar of dihydroxy compound.

[0211]

The catalyst can be used independently or in combination.

[0212]

When the catalyst is used in combination, e.g., one of the catalyst can be added before polymerization, and another can be added in between the polymerization, and thus method and addition period can differ.

[0213]

The polymerization of polycarbonate (molten transesterification of dihydroxy compound and diaryl carbonate) can be carried out under well known conventional conditions.

[0214]

Precisely, in 1 step of reaction, the reaction is carried out between aromatic dihydroxy compound and diaryl carbonate at 80 to 250°C, preferably 100 to 230°C, and most preferred 120 to 190°C for 0.5 to 5 hrs, 1 to 4 hrs, and most preferred 1.5 to 3 hrs under reduced pressure. Subsequently, reaction temperature is increased with increase in vacuum, and reaction between aromatic dihydroxy compound and diaryl carbonate is carried out, and finally polycondensation is carried out under reduced pressure less than 5 mmHg, preferably less than 1 mmHg at 240 to 320°C.

[0215]

The polycondensation reaction can be carried out batch wise or continuously. The reactor used for polycondensation reaction can be tower type or pipe type.

[0216]

In the invention, after end capping reaction, deactivate agent of catalyst is added to the polymer. Any well known agent can be used as deactivate agent of catalyst, preferably sulfonate compounds, e.g., organic sulfonates, organic sulfonate ester, organic sulfonate non-hydrous, organic sulfonate betaine, etc..

[0217]

A preferred deactivate agent is sulfonate salt, and among these, organic phosphonium or organium ammonium salts of sulfonic acid are used.

[0218]

The amount of deactivate agent is 0.01 to 500 ppm, preferably 0.01 to 300 ppm with respect to polymer.

[0219]

There is no restriction regarding the addition of deactivate agent to a reactor.

[0220]

Heat resistance stabilizer, UV absorbent, mold release agent, pigment, anti static agent, lubricant, natural oil, synthetic oil, wax, organic filler, inorganic filler can be added to terminal group sealed polycarbonate.

[0221]

Regarding the usage

The obtained aromatic polycarbonate excels in hue and optical characteristics. Since, the amount of added basic compound can be kept low by end capping agent / polymerization accelerant, the metallic film has excellent stability, and thus it is ideal for optical material, specifically optical disc substrate. In other words, the obtained polycarbonate is molded into disc, metallic film as recording film, e.g., the peeling of film is less at the time of evaporation of aluminum film, thus is used for optical disc substrate.

[0222]

[Result of the Invention]

With the help of invention, salicylate ester derivative that effectively functions as polycarbonate end capping agent or polymerization accelerator can be obtained. Because of that, suitable polycarbonate can be obtained that can suitably be used for optical material, which has excellent hue.

[0223]

[Embodiment(s)]

The invention can further be explained with the help of embodiments, but is not limited to these embodiments only.

[0224]

[Salicylate ester derivative synthesis]

The physical properties are measured with the help of following methods.

[0225]

Element analysis: (1) The amount of chlorine and nitrogen was measured by Doman method after combustion of sample at 800 to 825°C. The amount of sodium, potassium, iron, chrome, and nickel was measured by ICP treatment (ICAP-5751I) after the treatment of sample at 650°C and extrusion by hydrochloric acid.

[0226]

(2) Purity and yield of compound and aromatic hydroxy compound in raw material: It was calculated by target substance peak/total peak area x 100(%) measured by high speed solution chromatography (detected by sC-8020 system, Nomura Chemicals DeversilODS-7 column, UV absorption, water/ acetonitrile).

[0227]

The yield is represented by product molar ratio corresponding to used molar of carbonate diester salicylate ester (embodiments 1 to 7) and aromatic ester derivative.

[0228]

[Embodiment 1 to 7]

The reaction was carried by using 0.3 molar salicylate ester, and 0.95 molar phosgene series, halogenated ester and halide acid compound with respect to salicylate ester. As solvent, the sufficient amount of solvent shown in below mentioned tables 1 to 4 was used, and coupling reaction was carried out at less than 4 times in the presence of base shown in below mentioned tables 1 to 4. The coupling was carried out under agitating conditions, and base compound was 1.05 times molar with respect to salicylate ester.

[0229]

It was evaporated with anhydrous magnesium sulfate, after washing sufficiently with 0.1 N aqueous citric acid solution, 0.1 N aqueous bicarbonate soda, and pure water. After

removing the solvent, distillation purification was carried out after adding acidic compound (total 0.01 g) shown in below mentioned tables 1 to 4 with respect to obtained precipitation. The evaporation was carried out at less than 2 torr under high vacuum.

[0230]

[Comparative example 1 to 2]

The reaction was carried out same as embodiment 1 using 0.3 molar salicylate ester, and 1.20 times molar halogenated ester with respect to salicylate ester. The base was 1.05 times molar with respect to salicylate ester.

[0231]

After sufficient washing with the help of methods shown in table 1 to 4, it was evaporated with anhydrous magnesium sulfate,. After the removal of solvent, it was recrystallized by solvents shown in table 1 to 4.

[0232]

[Embodiment 8 to 10]

The reaction was carried out using 1.0 molar salicylate ester, and 0.3 times molar aromatic ester derivative as carbonate diester with respect to salicylate ester shown in table 6 and 7. The reactor equipped with 30 cm long evaporation tower in 500 ml volume flask with 3 outlets, was used. The catalyst was used in the same amount, temperature conditions as shown in tables 6 to 7, and transesterification reaction was carried out along with the distillation of produced aromatic hydroxyl compound. The reaction time was 2 to 4 hrs..

[0233]

After the reaction, the deactivating agent was added in the amount shown in tables 6 to 7, and distillation purification was carried out. The evaporation was carried out at less than 2 torr under high vacuum.

[0234]

[Comparative examples 3 to 4]

The synthesis was carried out same as embodiment 8 using 1.0 molar salicylate ester, and 0.3 times molar carbonate diester with respect to salicylate ester.

[0235]

[Embodiment 11]

the reaction was carried out using 1.0 molar aromatic carbonate ester, and 1.0 molar aromatic ester derivative as carbonate diester. The reactor equipped with agitator in 500 ml volume flask was used. The catalyst was used in the same amount, temperature conditions as shown in table 8, and imbalance exchange reaction was carried out.

[0236]

After the reaction, the deactivating agent was added in the amount shown in table 8, and

distillation purification was carried out. The evaporation was carried out at less than 2 torr under high vacuum.

[0237]

[Polycarbonate end capping reaction, polymerization acceleration reaction] The properties of polymer was measured was measured by the following methods.

[0238] (i) Intrinsic viscosity $[\eta]$: It was measured by Ubbelohde viscometer in methylene chloride at 20°C.

[0239]

(ii) Fixed quantity of polymer terminal group: It was measured by $^1\text{H-NMR}$ (Nippon Denshi product, EX-270) after dissolving 0.02 g sample in 0.4 ml deuterium substituted chloroform. The concentration (molar%) of hydroxide terminal group was calculated by each structure ratio corresponding to total terminal numbers.

[0240]

[Number 1]

Concentration of hydroxide terminal group = hydroxide terminal group numbers (molar)/total terminal numbers (molar) x 100.

[0241]

(iii) Polymer hue: Decided by vision.

[0242]

(iv) Durability of recording film: The polymer was molded into disc, aluminum film was evaporated (corresponding to recording film), and durability test was carried out. The obtained polymer was dried (120°C, high vacuum, 12 hrs.), and injection molded plate was obtained using metal mold for compact disc (CD). Aluminum film (0.1 μm) was formed by sputtering. After keeping it for 1000 hrs at 90°C under 80% relative humidity, peeling of aluminum film was checked.

[0243]

[Synthesis 1 of polycarbonate using end capping and polymerization acceleration] 228 parts bisphenol A, 220 parts diphenyl carbonate, and 1 x 10 μmolar sodium salt / bisphenol of bisphenol A, 100 x 10 μmolar tetramethyl ammonium hydroxide/ bisphenol was added, nitrogen exchange was carried out in reactor equipped with agitator, evaporator and reduced pressure equipment, and was melted at 140°C. After 30 mins of agitation, the internal temperature was raised to 180°C, reaction was carried out at 100 mmHg for 30 mins, produced phenol was distilled. Furthermore, the temperature was raised to 200°C, and subsequently, the reaction was carried out at reduced pressure of 50mmHg for 30 mins, and produced phenol was distilled.

[0244]

Furthermore, the reaction was continued in the same order by increasing the temperature to 220°C, reduced pressure 30 mmHg, and further, 240°C, 10 mmHg, 260°C, 1 mmHg, 270°C, 1 mmHg.

[0245]

Finally, at same temperature and same pressure the polymerization was carried out for 1 hr, and reaction was stopped when intrinsic viscosity of polymer becomes 0.35, and resin was pelletized.

[0246]

Hydroxide group content (%) = 45% at $[\eta]$ of polymer = 0.344.

[0247]

[Embodiment 12 to 13, end capping reaction by salicylate ester derivative synthesized in embodiment] 100 parts of polymer prepared by above mentioned method was melted at 270°C, 2.9 parts salicylate ester derivative synthesized in embodiments 2, and 8 was added under reduced pressure (50 mmHg). After that, the reaction was continued for 5 hrs at 270°C, 1 mmHg, and terminal group concentration was measured at each $[\eta]$ of polycarbonate. The analysis results of obtained polycarbonate are shown in table 9.

[0248]

[Embodiment 14, polymerization acceleration reaction by salicylate ester derivative synthesized in embodiment] 100 parts of polymer prepared by above mentioned method was melted at 270°C, 1.5 parts salicylate ester derivative synthesized in embodiment 6 was added under reduced pressure (50 mmHg). After that, the reaction was continued for 5 hrs at 270°C, 1 mmHg, and terminal group concentration was measured at each $[\eta]$ of polycarbonate. The analysis results of obtained polycarbonate are shown in table 9.

[0249]

[Comparative examples 5 to 6, end capping reaction by salicylate ester derivative synthesized in comparative examples] 100 parts of polymer prepared by above mentioned method was melted at 270°C, 2.9 parts salicylate ester derivative synthesized in comparative examples 1, 2 was used as embodiment 12. The analysis results of obtained polycarbonate are shown in table 10.

[0250]

[Recovered salicylate ester]

[Embodiment 15 Recovery of salicylate ester produced by end capping reaction] In embodiment 12, salicylate ester steam, which was produced in end capping reaction, was recovered by water cooling system passing through the condenser. The recovered amount was 1.1 parts by weight with respect to 2.9 parts of weight of used salicylate ester. The distillation purification was carried out, and 0.84 parts by weight methyl salicylate of purity

99% was obtained.

[0251]

[Embodiment 16 Synthesis of salicylate ester derivative using recovered salicylate ester]

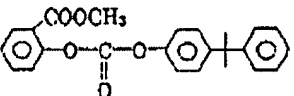
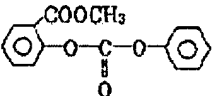
Salicylate ester derivative was synthesized as shown in table 11 by the method same as embodiment 2 using salicylate ester obtained from embodiment 15.

[0252]

[Embodiment 17 polycarbonate end capping reaction by salicylate ester derivative synthesized in embodiment 17] An end capping reaction was carried out as embodiment 12 using salicylate ester derivative that was produced in embodiment 16 in prepolymer. The results (polymerization degree, polymer) are shown in table 12.

[0253]

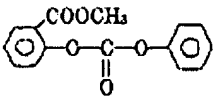
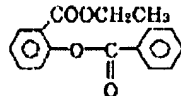
[Table 1]

	Salicylate ester derivative	Embodiment 1		Embodiment 2	
					
Raw material	Raw material	Methyl Salicylate	p-methylphenyl chloroformate	Methyl Salicylate	phenyl chloroformate
	impurities				
	Cl (ppm)	-	-	-	-
	N (ppm)	-	-	-	-
	Metal(ppm)	-	-	6	7
	Moisture (%)	-	-	-	-
Reaction conditions	Aromatic hydroxy compound (%)	-	-	-	-
	Basic compound	Triethylamine		Pyridine	
	Solvent	Dichloromethane		Dichloromethane	
	Washing method	Washing method □ (*1)		Same as left	
	Evaporation				
	Inorganic acid	Phosphoric acid		5 oxide 2 phosphorous	
	Sulfonic acid	-		-	
	Recrystallization	-		-	
Product	Purity (%)	97		96	
	Yield (%)	88		90	
	Impurity				
	Cl(ppm)	8		9	
	N(ppm)	-		-	
	Metal(ppm)	-		5	

*1 Washing method □: Washed in order of 0.1 N anhydrous citric acid solution, 0.1N aqueous bicarbonate soda, and pure water.

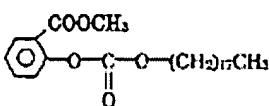
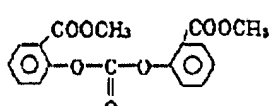
[0254]

[Table 2]

		Embodiment 3		Embodiment 4	
	Salicylate ester derivative				
Raw material	Raw material	Methyl Salicylate	phenyl chloroformate	Ethyl Salicylate	Benzyl chloride
	impurities				
	Cl (ppm)	-	-	-	-
	N (ppm)	-	-	2	<1
	Metal(ppm)	2	<1	5	3
	Moisture (%)	3	2	1	<1
	Aromatic hydroxy compound (%)	-	-	2	<1
Reaction conditions	Basic compound	Trimethylamine		Sodium hydroxide	
	Solvent	Dichloromethane		Dichloromethane	
	Washing method	Washing method □ (*1)		Same as left	
	Evaporation				
	Inorganic acid	Sulfuric acid		-	
	Sulfonic acid	-		p-toluene sulfonic acid	
	Recrystallization	-		-	
Product	Purity (%)	95		96	
	Yield (%)	89		86	
	Impurity				
	Cl(ppm)	10		7	
	N(ppm)	7		5	
	Metal(ppm)	3		2	

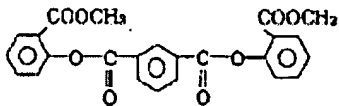
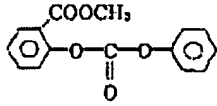
[0255]

[Table 3]

		Embodiment 5		Embodiment 6	
	Salicylate ester derivative				
Raw material	Raw material	Methyl Salicylate	stearyl chloroformate	Methyl Salicylate	Phosgene dimer
	impurities				
	Cl (ppm)	8	-	5	-
	N (ppm)	3	<1	1	<1
	Metal(ppm)	2	2	<1	1
	Moisture (%)	3	1	1	1
	Aromatic hydroxy compound (%)	1	<1	<1	<1
Reaction conditions	Basic compound	Triethylamine		Ammonia	
	Solvent	Dichloromethane		Dichloromethane-water	
	Washing method	Washing method □ (*1)		Same as left	
	Evaporation				
	Inorganic acid	-		-	
	Sulfonic acid	-		-	
	Recrystallization	Xylene-heptane		Xylene-heptane	
Product	Purity (%)	91		96	
	Yield (%)	81		90	
	Impurity				
	Cl(ppm)	11		6	
	N(ppm)	-		3	
	Metal(ppm)	-		2	

[0256]

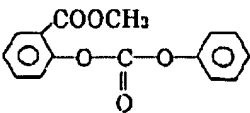
[Table 4]

		Embodiment 3		Embodiment 4	
	Salicylate ester derivative				
Raw material	Raw material	Methyl Salicylate	Dichloride isophthalate	Methyl Salicylate	Phenyl chloroformate
	impurities				
	Cl (ppm)	8	-	-	-
	N (ppm)	3	-	-	-
	Metal(ppm)	2	-	-	-
	Moisture (%)	3	2	-	-
	Aromatic hydroxy compound (%)	1	-	-	-
Reaction conditions	Basic compound	Triethylamine		Triethylamine	
	Solvent	Xylene		Dichloromethane	
	Washing method	Washing method □		Washing method □ *2	
	Evaporation				
	Inorganic acid	-		Phosphoric acid	
	Sulfonic acid	-		-	
	Recrystallization	Xylene-heptane		-	
Product	Purity (%)	92		94	
	Yield (%)	84		-	
	Impurity				
	Cl(ppm)	8		190	
	N(ppm)	-		-	
	Metal(ppm)	-		-	

*2 Washing □: Reaction solution was washed with 1% HCl, pure water in the same order.

[0257]

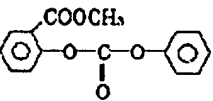
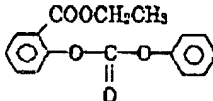
[Table 5]

		Comparative Example 2	
	Salicylate ester derivative		
Raw material	Raw material	Methyl Salicylate	phenyl chloroformate
	impurities		
	Cl (ppm)	-	-
	N (ppm)	-	-
	Metal(ppm)	220	-
	Moisture (%)	-	-
Reaction conditions	Aromatic hydroxy compound (%)	-	-
	Basic compound	Triethylamine	
	Solvent	Dichloromethane	
	Washing method	Washing method □ (*3)	
	Evaporation		
	Inorganic acid	-	
	Sulfonic acid	-	
Product	Recrystallization	Xylene-heptane	
	Purity (%)	97	
	Yield (%)	-	
	Impurity		
	Cl(ppm)	360	
	N(ppm)	-	
	Metal(ppm)	43	

*3 Washing □: reaction solution was washed with pure water.

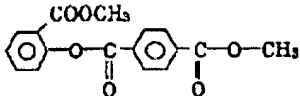
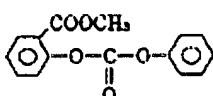
[0258]

[Table 6]

		Embodiment 8		Embodiment 9	
	Salicylate ester derivative				
Raw material	Raw material	Methyl Salicylate	Diphenyl carbonate	Ethyl Salicylate	Diphenyl carbonate
	Impurities				
	Cl (ppm)	2	-	3	3
	N (ppm)	-	-	<1	-
	Metal(ppm)	-	-	1	2
	Moisture (%)	-	-	-	-
	Aromatic hydroxy compound (%)	-	-	-	-
Reaction conditions	Catalyst	La ₂ O ₃		Tetramethyl ammoniumhydroxide	
	Weight g	1.0		0.1	
	Temperature °C	200		200	
	Evaporation				
	Inorganic acid	Phosphoric acid		Talc	
	Sulfonic acid	-		-	
	Recrystallization	-		-	
Product	Purity (%)	96		94	
	Yield (%)	40		36	
	Impurity				
	Cl(ppm)	1		2	
	N(ppm)	-		1	
	Metal(ppm)	-		1	

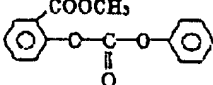
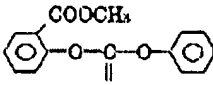
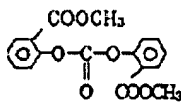
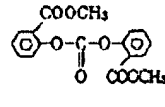
[0259]

[Table 7]

		Embodiment 10		Comparative Example 3	
	Salicylate ester derivative				
Raw material	Raw material	Methyl Salicylate	Methylphenyl terephthalate	Methyl Salicylate	Diphenyl carbonate
	Impurities				
	Cl (ppm)	2	3	320	-
	N (ppm)	3	<1	-	-
	Metal(ppm)	3	4	-	-
	Moisture (%)	2	1	-	-
	Aromatic hydroxy compound (%)	<1	<1	-	-
Reaction conditions	Catalyst	Zinc stearate		La ₂ O ₃	
	Weight g	0.2		1.0	
	Temperature °C	200		200	
	Evaporation				
	Inorganic acid	-		Phosphoric acid	
	Sulfonic acid	Dodecylbenzenesulfonate		-	
	Recrystallization	-		-	
Product	Purity (%)	93		-	
	Yield (%)	30		<1	
	Impurity				
	Cl(ppm)	1		-	
	N(ppm)	<1		-	
	Metal(ppm)	3		-	

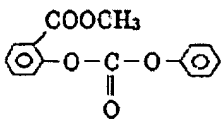
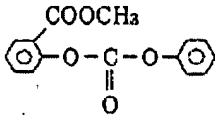
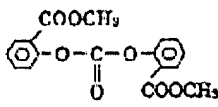
[0260]

[Table 8]

	Salicylate ester	Comparative Example 4		Embodiment 11	
					
Raw material			Diphenyl carbonate		Diphenyl carbonate
	Raw material impurities				
	Cl (ppm)	-	400	3	2
	N (ppm)	-	-	-	-
	Metal(ppm)	-	-	-	-
	Moisture (%)	-	-	-	-
	Aromatic hydroxy compound (%)	-	-	-	-
Reaction conditions	Catalyst	La ₂ O ₃		Sodium hydroxide	
	Weight g	1.0		0.01	
	Temperature °C	200		200	
	Evaporation				
	Inorganic acid	Phosphoric acid		Phosphoric acid	
	Sulfonic acid	-		-	
	Recrystallization	-		-	
Product	Purity (%)	-		93	
	Yield (%)	<1		-	
	Impurity				
	Cl(ppm)	-		2	
	N(ppm)	-		-	
	Metal(ppm)	-		-	

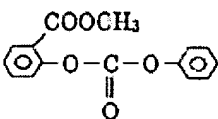
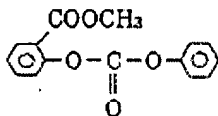
[0261]

[Table 9]

	Embodiment 12	Embodiment 13	Embodiment 14
Salicylate ester derivative	Substance synthesized in embodiment 2	Substance synthesized in embodiment 8	Substance synthesized in embodiment 6
Structure			
Polymer physical properties [η]	0.354	0.351	0.571
OH Terminal (molar%)	4	3	8
Hue	Good	Good	Good
Thin film peeling	No	No	-

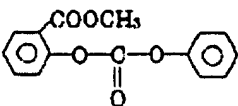
[0262]

[Table 10]

	Comparative Example 5	Comparative Example 6
Salicylate ester derivative	Substance synthesized in comparative example 1	Substance synthesized in comparative example 2
Structure		
Polymer physical properties [η]	0.343	0.335
OH Terminal (molar%)	42	43
Hue	Less colored	Colored
Thin film peeling	More	More

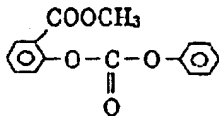
[0263]

[Table 11]

		Embodiment 16	
	Salicylate ester derivative		
Raw material	Raw material impurities	Methyl Salicylate	phenyl chloroformate
	Cl (ppm)	-	-
	N (ppm)	-	-
	Metal(ppm)	-	-
	Moisture (%)	-	-
	Aromatic hydroxy compound (%)	-	-
Reaction conditions	Basic compound	Triethylamine	
	Solvent	Dichloromethane	
	Washing method	Washing method □ (*1)	
	Evaporation		
	Inorganic acid	Phosphoric acid	
	Sulfonic acid	-	
	Recrystallization	-	
Product	Purity (%)	95	
	Yield (%)	88	
	Impurity		
	Cl(ppm)	5	
	N(ppm)	-	
	Metal(ppm)	-	

[0264]

[Table 12]

	Embodiment 17
Salicylate ester derivative	Substance synthesized in embodiment 16
Structure	
Polymer physical properties [η]	0.349
OH Terminal (molar%)	5
Hue	Good
Thin film peeling	No

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302228

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 7 C 69/92		C 0 7 C 69/92
B 0 1 J 31/02	1 0 2	B 0 1 J 31/02 1 0 2
C 0 7 C 67/03		C 0 7 C 67/03
67/14		67/14
68/02		68/02 A
審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平10-109254

(22) 出願日 平成10年(1998)4月20日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 兼子 博章

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 船越 渉

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72) 発明者 佐々木 勝司

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

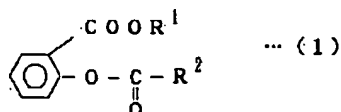
(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 サリチル酸エステル誘導体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ポリカーボネートの末端封止剤または重合促進剤として有効に作用するサリチル酸エステル誘導体を得る。それにより色調が良好であり光学材料用途に好適なポリカーボネートを得る。

【解決手段】 不純物の含量を特定値以下とする下記式(1)

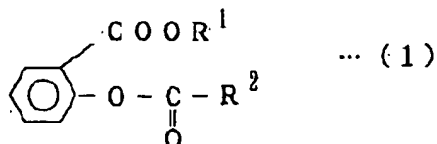


(式中、R¹はメチル基またはエチル基であり、R²は置換されてもいい炭素数1から30のアルキル基、炭素数1から30のアルコキシ基、炭素数6から30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基を表わす。)で表されるサリチル酸エステル誘導体を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塩素含量が100ppm以下である下記式(1)

【化1】



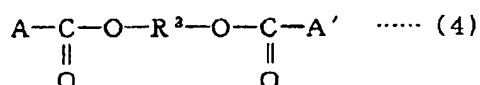
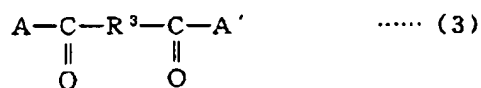
(式中、R¹はメチル基またはエチル基であり、R²は炭素数1から30のアルキル基、炭素数1から30のアルコキシ基、炭素数6から30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基を表す。ここでR²は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、炭素数6から10のアリールオキシカルボニル基またはアラルキルオキシカルボニル基で置換されていても良い)で表されるサリチル酸エステル誘導体。

【請求項2】 含まれる全窒素が100ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載のサリチル酸エステル誘導体。

【請求項3】 含まれる金属元素の合計が30ppm以下であることを特徴とする請求項1~2のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体。

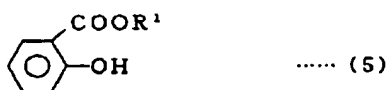
【請求項4】 ホスゲン類または、下記式(2)、(3)または(4)

【化2】



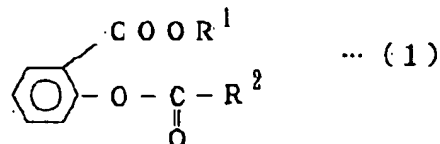
(式中A、A'はハロゲン、R²は式(1)における定義に同じ、R³は炭素数1から30の2価のアルキレン基、アリーレン基、またはアラルキレン基を表す)で表される酸ハロゲン化合物またはハロゲン化酸エステルと、下記式(5)

【化3】



(式中、R¹はメチル基またはエチル基である。)で表されるサリチル酸エステルとを、塩基性化合物の存在下で反応させることによる、下記式(1)

【化4】

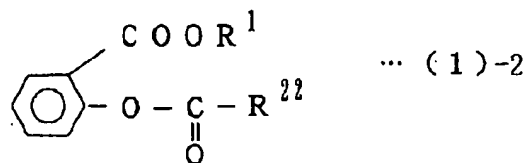


(式中、R¹はメチル基またはエチル基であり、R²は炭素数1から30のアルキル基、炭素数1から30のアルコキシ基、炭素数6から30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基を表す。ここでR²は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、炭素数6から10のアリールオキシカルボニル基またはアラルキルオキシカルボニル基で置換されていても良い)で表されるサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項5】 ホスゲン類、上記式(2)~(4)で表される酸ハロゲン化合物またはハロゲン化酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1つのハロゲン化合物、および上記式(5)で表されるサリチル酸エステルそれぞれに含まれる金属元素の合計が100ppm以下であることを特徴とする請求項4に記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項6】 該サリチル酸エステル誘導体下記式(1)-2

【化5】



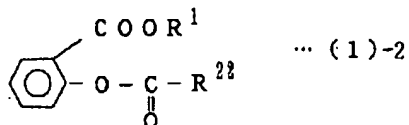
(式(1)-2中、R¹はメチル基またはエチル基であり、R²²は炭素数6~30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基である。ここでR²²は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、炭素数6から10のアリールオキシカルボニル基、またはアラルキルオキシカルボニル基で置換されていても良い)で表

3

わされることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体。

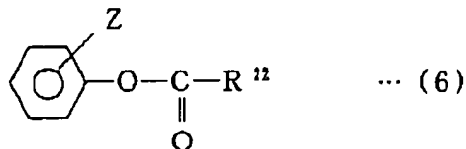
【請求項7】 下記式(1)～2

【化6】



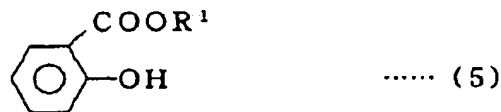
(式(1)～2中、 R^1 はメチル基またはエチル基であり、 R^{22} は炭素数6～30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基である。ここで R^{22} は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、炭素数6から10のアリールオキシカルボニル基またはアラルキルオキシカルボニル基で置換されていても良い)で表されるサリチル酸エステル誘導体を、触媒の存在下下記式(6)

【化7】



(式中Zは同一もしくは異なり水素原子、および炭素数1から4のアルキル基からなる群から選ばれる基であり、 R^{22} は上記式(1)～2に同じである。)で表される芳香族エステル誘導体、および下記式(5)

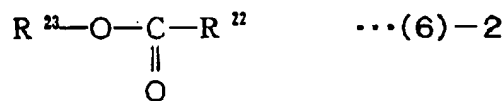
【化8】



で表されるサリチル酸エステルより製造する方法。

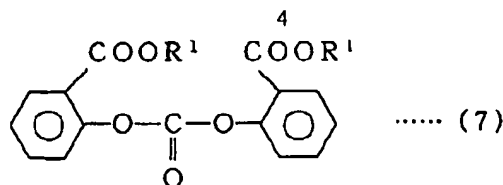
【請求項8】 触媒の存在下下記式(6)～2

【化9】



(式中Zは同一もしくは異なり水素原子、および炭素数1から4のアルキル基からなる群から選ばれる基であり、 R^{22} は上記式(1)～2に同じ、 R^{23} は炭素数1から30のアリール基、または炭素数1から30のアラルキル基である。)で表される芳香族エステル誘導体、及び下記式(7)

【化10】



(式中 R^1 はメチル基またはエチル基である)で表される芳香族炭酸エステルより上記式(1)～2で表されるサリチル酸エステル誘導体を製造する方法。

【請求項9】 上記式(5)で表されるサリチル酸エステル、上記式(6)または(6)～2で表される芳香族炭酸エステル誘導体、および上記式(7)で表される芳香族炭酸エステルそれぞれの塩素量が100ppm以下であることを特徴とする請求項7、8のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項10】 上記式(5)で表されるサリチル酸エステル、上記式(6)または(6)～2で表される芳香族炭酸エステル誘導体、および上記式(7)で表される芳香族炭酸エステルそれぞれに含まれる金属の合計量が50ppm以下であることを特徴とする請求項7～9のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項11】 ハロゲン類、または上記式(2)～(4)で表されるハロゲン化物、上記式(5)で表されるサリチル酸エステル、上記式(6)または(6)～2で表される芳香族エステル誘導体、および(7)で表される芳香族エステルそれぞれに含まれる水分量が5重量%以下であることを特徴とする請求項4、5および7～10のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項12】 ハロゲン類、または上記式(2)～(4)で表されるハロゲン化物、上記式(5)で表されるサリチル酸エステル、上記式(6)または(6)～2で表される芳香族エステル誘導体、および(7)で表される芳香族エステルそれぞれに含まれる芳香族モノヒドロキシ化合物がそれぞれ3重量%以下であることを特徴とする請求項4～5、および請求項7～11のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項13】 該触媒としてアルカリ金属、アルカリ土類金属、元素周期律表における第3族、および第12族の化合物を用いることを特徴とする請求項7～12のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項14】 該触媒としてランタンの酸化物、カルシウムの酸化物、ランタンのアルコキシド、及び亜鉛カルボキシレートからなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることを特徴とする請求項7～13のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項15】 該触媒としてランタンの酸化物を用い、かつ該酸化物は500℃で1時間保持したときの重量減少が3%以内であることを特徴とする請求項14に記載の方法

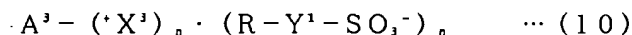
【請求項16】 該触媒として含窒素塩基性化合物および含リン塩基性化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種を用いることを特徴とする請求項7～12のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項17】 請求項7または8記載の触媒および／または反応終了後に残存した請求項4記載の塩基性化合物を、無機酸性化合物または有機スルホン酸化合物の酸性化合物、該酸性化合物の塩、および該酸性化合物の誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を添加して、失活および／または中和させる事の特徴とする請求項4～5、請求項7～16のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項18】 該無機酸性化合物が、リン酸および／またはその縮合体である請求項17に記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項19】 該無機酸性化合物が固体酸であることを特徴とする請求項17に記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

*



〔ここで、 A^3 は炭素数1～30のn価の炭化水素基であり、 $^*X^1$ は2～4級のアンモニウムカチオンまたは2～4級のホスホニウムカチオンであり、Rは炭素数1～30の1価の炭化水素基であり、nは2～4の整数であり、 Y^1 の定義は上記に同じである。〕で表わされる有機スルホン酸化合物である請求項17に記載の方法。

【請求項21】 該酸性化合物を上記式(1)で表わされるサリチル酸エステル誘導体に対して0.001から1重量%用いることを特徴とする請求項17～20のいずれかに記載の方法。

【請求項22】 熔融法により芳香族ポリカーボネートを製造する際に、上記式(1)で表されるサリチル酸エステル誘導体を末端封止剤として用いる末端封止反応において、あるいは上記式(1)において R^2 が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、または2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基で置換されている、炭素数6から30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基で表されるサリチル酸エステル誘導体を重合促進剤として用いる重合促進反応において、生成する上記式(5)のサリチル酸エステルを回収し、回収されたサリチル酸エステルを用いることを特徴とする請求項4～5、請求項7、および請求項9～21のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項23】 回収されたサリチル酸エステルについて少なくとも1回精製を行い、精製されたサリチル酸エ

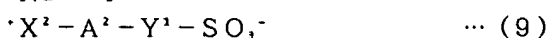
*【請求項20】 該有機スルホン酸化合物が下記一般式(8)、

〔化11〕



〔ここで、 A^1 は置換もしくは非置換の炭素数1～30のm価の炭化水素基であり、 Y^1 は単結合または酸素原子であり、 X^1 は水素原子、または炭素数2～30の2級または3級の1価の炭化水素基、1当量の金属カチオン、アンモニウムカチオンまたはホスホニウムカチオンであり、mは1～4の整数である。〕、下記一般式(9)、

〔化12〕



〔ここで、 A^2 は炭素数1～30の2価の炭化水素基であり、 $^*X^2$ は2～4級のアンモニウムカチオンまたは2～4級のホスホニウムカチオンであり、 Y^1 の定義は上記に同じである。〕または下記一般式(10)、

〔化13〕

20 ステルを用いることを特徴とする請求項22に記載のサリチル酸エステル誘導体の製造方法。

【請求項24】 芳香族ポリカーボネートを熔融法により製造するプロセスにおいて、請求項1～3、および請求項6のいずれかに記載のサリチル酸エステル誘導体を末端封止剤として用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

【請求項25】 芳香族ポリカーボネートを熔融法により製造するプロセスにおいて、上記式(1)中の R^2 が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、または2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基で置換されている炭素数6から30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基で表されるサリチル酸エステル誘導体を、重合促進剤として用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

40 【請求項26】 芳香族ポリカーボネートを熔融法により製造するプロセスにおいて、請求項6に記載の式

(1)～2中の $R^{2,2}$ が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、または2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基で置換されている炭素数6から30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ

シ基で表されるサリチル酸エステル誘導体を、重合促進剤として用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

【請求項27】 芳香族ポリカーボネートを溶融法により製造するプロセスにおいて、請求項4～5、および請求項7～23のいずれかに記載の方法により製造したサリチル酸エステル誘導体を末端封止剤として用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

【請求項28】 芳香族ポリカーボネートを溶融法により製造するプロセスにおいて、請求項4～5、および請求項7～23のいずれかに記載の方法により製造したサリチル酸エステル誘導体を重合促進剤として用いることを特徴とする芳香族ポリカーボネートの製造方法。

【請求項29】 芳香族ポリカーボネートを溶融法により製造し、請求項4～5、および請求項7～23のいずれかに記載の方法により製造したサリチル酸エステル誘導体を末端封止剤および／または重合促進剤として用いたプロセスにより得られる光学材料用途の芳香族ポリカーボネート。

【請求項30】 光学材料用途が光ディスク基板である請求項29に記載の芳香族ポリカーボネート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は含まれる不純物濃度を特定値以下とするサリチル酸エステル誘導体およびその製造法に関するものであり、さらに詳しくは、これを芳香族ポリカーボネートの製造プロセスにおける末端封止剤または重合促進剤として用いるに十分な品質と反応性を有するサリチル酸エステル誘導体およびその製造法に関するものである。

【0002】本発明で開示しているサリチル酸エステル誘導体を用いることによって、特に光学材料用途に有用な芳香族ポリカーボネートを製造することができる。このようにして得られた芳香族ポリカーボネートは光学材料用途でも特に光ディスク用途として好ましく使用される。

【0003】

【従来の技術】ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、広く用いられている。とくにビスフェノールA（2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン）を繰り返し単位にもつポリカーボネートは、コンパクトディスクやCD-ROMなどの光学メディア用途を中心に、近年その需要が急増している。

【0004】このようなポリカーボネートの製造方法としては、ビスフェノールAなどの芳香族ジオールにホスゲンと直接反応させる方法（界面重合法）、あるいは芳香族ジオールとジフェニルカーボネートなどのジアリルカーボネートとを溶融状態でエステル交換反応（溶融法）させる方法などが知られている。

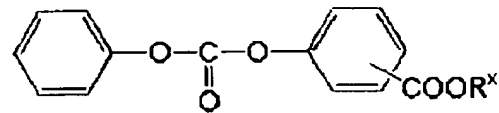
【0005】このような製造法のなかで、溶融法は界面重合法による製造に比べて、有毒なホスゲンやメチレンクロライド等のハロゲン化合物を溶媒として使用する問題がなく、安価に製造できる利点があり、将来有望であると考えられる。

【0006】この溶融法により製造されるポリカーボネートにおいては、その末端基の構造を制御することにより、得られるポリマーの物性を向上せしめるいくつかの例が開示されている。

【0007】例えば特公平7-39483号公報および特開平6-157739号公報には、下記式で表わされる特定の化合物（炭素数17～50の炭酸ジエステル類）

【0008】

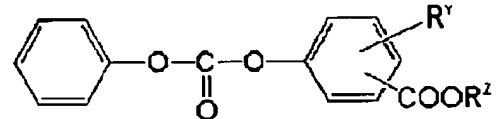
【化14】



【0009】[ここで、R*は炭素数3～36の炭化水素基を表わす。]または、下記式

【0010】

【化15】



【0011】[ここで、R*は炭素数1～30の炭化水素基、R**は炭素数1から20の炭化水素基である。]

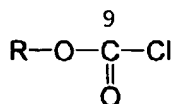
30 を用いて封止することが記載されている。しかしながら上記公報において開示されている末端封止剤は反応に時間がかかることなどの欠点があるため、末端封止剤として用いられるこれらの化合物に関して、末端封止反応速度や得られたポリマーの色調に対する封止剤中の不純物濃度の影響についてはなんら開示されていない。

【0012】本発明者らによってすでに開示されている特開平10-36497号公報やアメリカ特許5,696,222号公報などにおいては、脱離基としてサリチル酸エステル誘導体を構成成分に含む特定の炭酸ジエステル誘導体が、溶融法によるポリカーボネート製造プロセスにおける末端封止剤として有効である事を開示している。しかしながら、これら特定の炭酸ジエステル誘導体に含まれる不純物がポリマーに与える影響や、誘導体の合成における不純物の影響については未検討のままであった。

【0013】一般に、炭酸ジエステル化合物を合成する方法としては、たとえば特開昭52-111540号公報に開示されているように、下記一般式

【0014】

【化16】



【0015】(式中Rはフェニル基またはベンジル基)で表されるクロルフォルメートと、下記一般式

【0016】

【化17】 $\text{R}-\text{OH}$

(Rはアルキル基)で表されるアルコール類をアミンのような塩基の存在下カップリングすることにより得る方法が知られている。

【0017】この方法で合成を行うと、原料に塩素や窒素が大量に存在するため、合成条件や精製法によっては得られる炭酸ジエステルに塩素や窒素不純物が混入する恐れがある。

【0018】これらの不純物を多く含んだ炭酸ジエステルをポリカーボネートの末端封止剤として用いた場合は、反応がうまく進行せず、また得られたポリマーの色相が悪くなる等の問題点があり、これら問題点を解決する手段についてはなんら検討がなされていないままであった。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ポリカーボネートの末端封止剤または重合促進剤として有効な特定のサリチル酸エステル誘導体に含まれる不純物の含量を特定値以下にすることにより、該化合物を末端封止剤または重合促進剤として用いたときの末端封止反応速度または重合促進反応速度を損なうことなく、さらに色調が良好で、光学材料用途とくに光ディスク基板用途に好適なポリカーボネートを得ることを目的としている。

【0020】

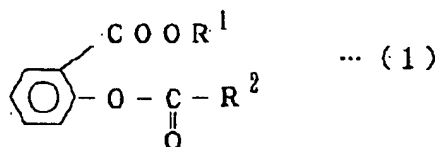
【課題を解決するための手段】本発明は、ポリカーボネートの末端封止剤または重合促進剤として有効な特定のサリチル酸エステル誘導体に関して、化合物中に含まれる不純物濃度を特定値以下に低減した化合物を開示している。

【0021】サリチル酸エステル誘導体

ここで、特定のサリチル酸エステル誘導体化合物とは下記式(1)

【0022】

【化18】



【0023】(式中、 R^1 はメチル基またはエチル基であり、 R^2 は炭素数1から30のアルキル基、炭素数1から30のアルコキシ基、炭素数6から30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラ

10

ルキルオキシ基を表わす。ここで R^2 は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、または炭素数6から10のアリールオキシカルボニル基またはアラルキルオキシカルボニル基で置換されていても良い)で表される化合物のことをいう。

10 【0024】炭素数1から30のアルキル基とは直鎖状であっても分岐状であっても環状であっても不飽和基を含んでいても良い。このようなアルキル基としては、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-ラウリル基、n-ステアリル基、n-ドコサニル基、n-ヘプタコサニル基などの直鎖状アルキル基、イソプロピル基、t-ブチル基、3-ヘキシルデカニル基、6-ブチルテトラコサニル基などの分岐状アルキル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ドデセニル基、オレイル基、6-ドコセニル基などの不飽和アルキル基、シクロヘキシル基、4-ノニルシクロヘキシル基、4-ペンテニルシクロヘキシル基、ノルボルネン基などの環状アルキル基などが挙げられる。

【0025】炭素数1から30のアルコキシ基とは直鎖状であっても分岐状であっても環状であっても不飽和基を含んでいても良い。このようなアルコキシ基としては、たとえばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-ステアリルオキシ基、n-ドコサニルオキシ基、n-ヘキサコサニルオキシ基などの直鎖状アルコキシ基、イソプロピルオキシ基、3-ヘキシルドデカニルオキシ基などの分岐状アルコキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基、ペンテニルオキシ基、ヘキセニルオキシ基、ドデセニルオキシ基などの不飽和アルコキシ基、シクロヘキシルオキシ基などの環状アルコキシ基などが挙げられる。

【0026】炭素数6から30のアリール基とは、たとえばフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ビフェニル基、ビレニル基などが挙げられる。

【0027】炭素数6から30のアリールオキシ基とは、たとえばフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラニルオキシ基、ビフェニルオキシ基、ビレニルオキシ基などが挙げられる。

【0028】炭素数6から30のアラルキル基とは、たとえばベンジル基、4-フェニルブチル基、2,2-ジフェニルプロピル基、10-ナフチルデカニル基、3-フェニルテトラコサニル基、4-フェニル-2-ドデセニル基、3,5-ジフェニルシクロヘキシル基などのアリール置換アルキル基、6-プロピルナフチル基、2-

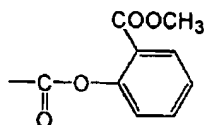
4-ジノニルフェニル基、6-ブチルアントラニル基、4-オクチルビフェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、3、5-ジヘキセニルフェニル基、2-*t*-ブチルフェニル基などのアルキル置換アリール基、4-クミルフェニル基、2、4-ジメチル-4-クミルフェニル基などのアラルキル基などが挙げられる。

【0029】炭素数6から30のアラルキルオキシ基とは、たとえばベンジルオキシ基、4-フェニルブチルオキシ基、2、2-ジフェニルプロピルオキシ基、10-ナフチルデカニルオキシ基、3-フェニルテトラコサニルオキシ基、4-フェニル-2-ドデセニルオキシ基、3、5-ジフェニルシクロヘキシルオキシ基などのアリール置換アルキルオキシ基、6-プロピルナフチルオキシ基、2、4-ジノニルフェニルオキシ基、6-ブチルアントラニルオキシ基、4-オクチルビフェニルオキシ基、4-シクロヘキシルフェニルオキシ基、3、5-ジヘキセニルフェニルオキシ基、2-*t*-ブチルフェニルオキシ基などのアルキル置換アリールオキシ基、4-クミルフェニルオキシ基、2、4-ジメチル-4-クミルフェニルオキシ基などのアラルキルオキシ基などが挙げられる。

【0030】上記アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基や下記式で表わされる2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、

【0031】

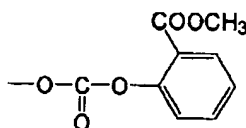
【化19】



【0032】下記式で表わされる、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、

【0033】

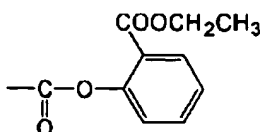
【化20】



【0034】下記式で表わされる2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、

【0035】

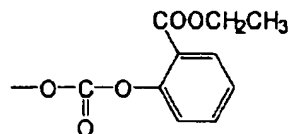
【化21】



【0036】下記式で表わされる、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基

【0037】

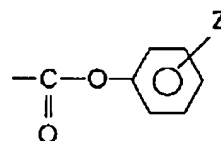
【化22】



【0038】または下記式で表わされる炭素数6から10のアリールオキシカルボニル基またはアラルキルオキシカルボニル基

【0039】

【化23】



【0040】(ここでZは水素原子または炭素数1から4のアルキル基である。)で置換されていても良い。

【0041】Zで表される炭素数1から4のアルキル基とは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基のことをいう。

【0042】これらのサリチル酸エステル誘導体の具体例としては、2-メチルオキシカルボニルフェニル-メチルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ブチルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ヘキシルカーボネート、2-エチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ノニルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ステアリルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*n*-オクタコサニルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-フェニルカーボネート、2-エチルオキシカルボニルフェニル-フェニルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*p*-*t*-ブチルフェニルカーボネート、2-エチルオキシカルボニルフェニル-*p*-*t*-ブチルフェニルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-ナフチルカーボネート、2-エチルオキシカルボニルフェニル-ビフェニルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-ビレニルカーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*p*-クミルフェニルカーボネート、2-エチルオキシカルボニルフェニル-*p*-クミルフェニルカーボネート、ビス(2-メチルオキシカルボニルフェニル)カーボネート、2-メチルオキシカルボニルフェニルアセテート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ブチレート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ヘキシレート、2-エチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ノニレート、2-メチルオキシカルボニルフェニル-*n*-ステアリン酸エステル、テレフタル酸ビス(2-メチル

チルオキシカルボニルフェニル) エステル、イソフタル酸ビス(2-メチルオキシカルボニルフェニル) エステル、テレフタル酸ビス(2-エチルオキシカルボニルフェニル) エステル、イソフタル酸ビス(2-エチルオキシカルボニルフェニル) エステル、コハク酸ビス(2-メチルオキシカルボニルフェニル) エステル、アジピン酸ビス(2-エチルオキシカルボニルフェニル) エステル、1,4-ブタンジオールビス(2-エチルオキシカルボニルフェニル) カーボネート、および1,10-デカンジオールビス(2-エチルオキシカルボニルフェニル) カーボネートなどを挙げることができる。

【0043】サリチル酸エステル誘導体中の不純物

本発明では、上記式(1)で表されるサリチル酸エステル誘導体中に含まれる不純物が特定値以下であることを特徴としている。

【0044】本発明で開示しているサリチル酸エステル誘導体は、ポリカーボネートの末端封止剤として特に有用であるが、末端封止剤として用いる場合、ポリマー100重量部に対して多くて3~5重量%添加し、末端を封鎖するため、封止剤中の不純物のポリマー品質に与える影響は特に大きいことが明らかになった。

【0045】本発明では、上記式(1)で表されるサリチル酸エステル誘導体中に含まれる塩素含量が特定値以下であることを特徴としている。

【0046】塩素含量としては、具体的には100ppm以下、好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下である。これよりも塩素が多いと、上記サリチル酸エステル誘導体をポリカーボネートの末端封止剤として用いた場合、末端封止反応速度が有意に減少し、またポリマーの色相にも影響するため好ましくない。

【0047】原料の塩素量は元素分析で測定できる。好ましくはドーマン微量電流滴定法などの測定方法がよい。

【0048】塩素の混入原因としては、合成原料にホスゲン類、酸ハロゲン化物またはハロゲン化ギ酸エステルを用いた場合において特に塩素の混入が起こりやすい。未反応塩素や遊離の塩素イオンは主に化学反応により上記サリチル酸エステル誘導体を合成した後に洗浄等によ

って取り除かれるが、具体的には以下に示す方法によって有効に除去される。

【0049】上記サリチル酸エステル誘導体中に含まれる塩素を低減する方法としては、たとえば熱水で数回洗浄する方法や、上記サリチル酸エステル誘導体を水と混合しない有機溶媒に溶かし、これを中性~塩基性の水溶液で洗浄する方法や、ハイドロタルサイトなどの塩素吸着剤を用いて塩素を取り除く方法、さらにはイオン交換樹脂により塩素を吸着する方法などが挙げられる。

【0050】また上記サリチル酸エステル誘導体中に含まれる窒素含量が特定値以下であることが好ましい。好ましい窒素含量は、100ppm以下、さらに好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下である。これよりも窒素含量が多いと、上記サリチル酸エステル誘導体をポリカーボネートの末端封止剤として用いた場合、ポリマーの色相が悪くなる。

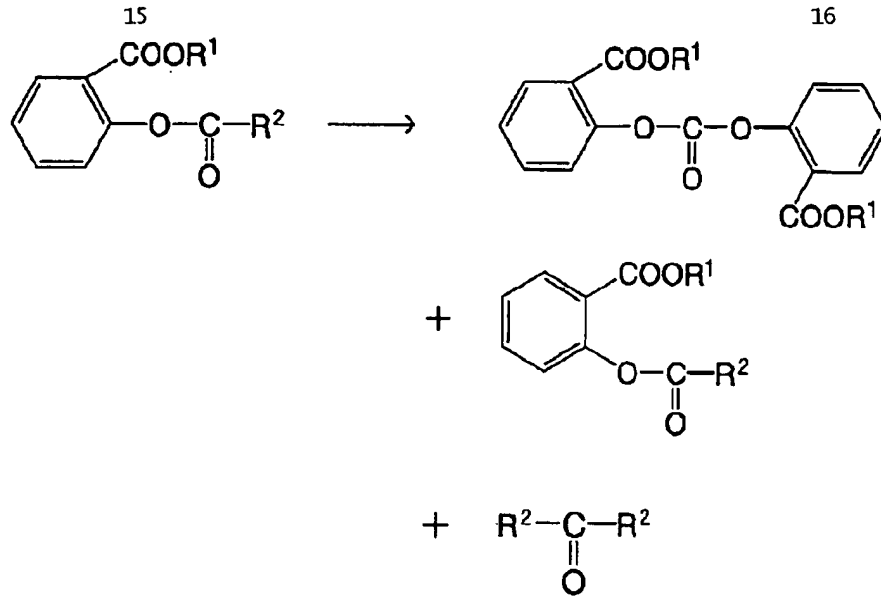
【0051】上記サリチル酸エステル誘導体中に含まれる窒素含量を低減する方法としては、たとえば、中性の水(熱水)で洗浄する方法、pHが6以下の酸性水溶液で洗浄する方法、酸性のイオン交換樹脂により取り除く方法などが挙げられる。

【0052】また上記サリチル酸エステル誘導体中に含まれる金属元素の合計が30ppm以下であることが好ましい。ここでいう金属元素とはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、鉄、クロム、マンガン、ニッケル等である。これらの金属含量は原子吸光分析やプラズマイオン発光分析(ICP)などにより測定できる。

【0053】好ましい金属含量は、10ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは2ppm以下である。これよりも金属含量が多いと、上記サリチル酸エステル誘導体を反応に供するため加熱、熔融した段階で不均化反応をおこしてしまったり、ポリマー色相を悪化したり末端封止反応を阻害したりすることがある。ここでいう不均化反応とは、以下に述べるスキームによりサリチル酸エステル誘導体の化学構造が変化してしまうことをいう。

【0054】

【化24】



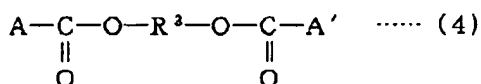
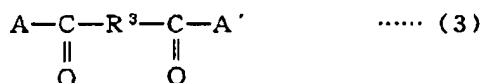
【0055】上記サリチル酸エステル誘導体中に含まれる金属を低減する方法は、たとえば、中性の水（熱水）で洗浄する方法、エチレンジアミン4酢酸、シュウ酸、クエン酸、ピピリジンなどの金属イオンと錯体を形成する化合物や、イオン交換樹脂、ポリアリルアミン、キトサン、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、アルギン酸などの金属を吸着する高分子、クラウンエーテル等の金属を包摂する化合物などを利用する方法などにより金属をとりのぞく方法が挙げられる。

【0056】これらの金属低減方法は、同じ方法でも取り除くことができる金属の種、量にばらつきが生じるため、不純物として取り除く対象の金属によってその方法は任意に選択することができ、また組み合わせて用いても、本発明の目的を達成する上ではとくに制限はない。

【0057】サリチル酸エステル誘導体の製造反応1
本発明のこれらのサリチル酸エステル誘導体の製造反応としてホスゲン類、下記式（2）、（3）または（4）

【0058】

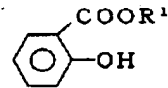
【化25】



【0059】（式中A、A' はハロゲン、R³は炭素数1から30の2価のアリーレン基、またはアラルキレン基を表す）で表される酸ハロゲン化合物またはハロゲン化ぎ酸エステルと、下記式（5）

【0060】

【化26】



20 【0061】で表されるサリチル酸エステルを塩基性化合物の存在下で反応させる方法が挙げられる。

【0062】ここでホスゲン類とはホスゲン（C1-CO-O-C1）、ホスゲンダイマー（C1-CO-O-CO-C1）、ホスゲントリマー（C1-CO-O-CO-O-CO-C1）のことをいう。

またここで未反応の上記ハロゲン化合物（ホスゲン類、酸ハロゲン化合物またはハロゲン化ぎ酸エステル）が残ってしまうと、得られるサリチル酸エステル誘導体に塩素が混入する確率が高くなるため、反応の段階で未反応のハロゲン化合物を残さないのが塩素を低減するのに有効である。これには、上記式（5）のサリチル酸エステルおよび/または塩基性化合物を、上記ハロゲン化合物よりも過剰に用いる方法が有効である。

30 【0063】サリチル酸エステル誘導体の製造反応1における原料中の不純物

また該製造反応においてホスゲン類、上記式（2）～（4）で表される酸ハロゲン化合物またはハロゲン化ぎ酸エステル、上記式（5）で表されるサリチル酸エステルのそれぞれに含まれる金属元素の合計が100ppm以下であることが好ましい。これよりも金属元素が多いと反応の収率が低下し、また得られるサリチル酸エステル誘導体に金属が混入しやすくなるため、好ましくない。

【0064】サリチル酸エステル誘導体の製造反応1の反応条件

上記製造反応における塩基性化合物としては、一般の酸ハロゲン化合物と水酸基との反応に利用されるような公知のものなら何でも利用できとくに制限はないが、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属化合物類、水

酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属化合物類、ピリジン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピペリジン、ジメチルアミノピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、エタノールアミン、エチレンジアミン、ポリアリルアミンなどのアミン類が用いられる。

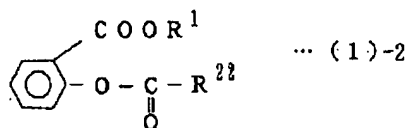
【0065】上記製造反応に用いられる溶媒には特に制限はないが、好ましくはジクロロメタン、キシレン、トルエン、テトラヒドロフランなどの汎用有機溶媒、またはこれらと水との2層系の溶媒が用いられる。反応を効率よく進めるためのテトラメチルアンモニウムクロリドの如き触媒を用いてもかまわない。反応条件としては、通常100℃以下、好ましくは室温以下の温度条件で反応を行う。反応装置などに特に制限はなく、反応終了後に目的とする低い不純物含量を保つため、上記精製（洗浄）操作を行った後、蒸留または再結晶により精製される。

【0066】サリチル酸エステル誘導体の製造反応2、3

該サリチル酸エステル誘導体下記式(1)-2

【0067】

【化27】

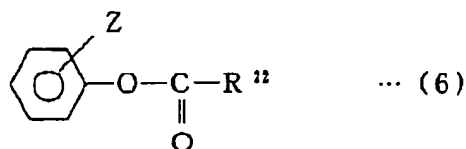


【0068】(式(1)-2中、R¹はメチル基またはエチル基であり、R²²は炭素数6~30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基である。ここでR²²は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、炭素数6から10のアリールオキシカルボニル基またはアラルキルオキシカルボニル基で置換されていても良い)で表わされる場合は上記の製造反応1の他、以下の2つの製造反応2、3を利用することができる。

【0069】製造反応2としては、触媒の存在下下記式(6)

【0070】

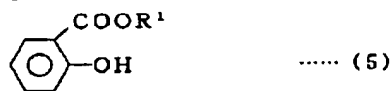
【化28】



【0071】(式中Zは同一もしくは異なり水素原子、および炭素数1から4のアルキル基からなる群から選ばれる基であり、R²²は上記式(1)-2に同じである。)で表される芳香族エステル誘導体と、下記式(5)

【0072】

【化29】

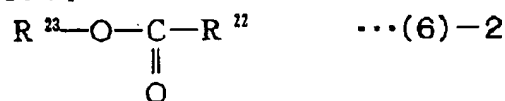


【0073】(式中、R¹はメチル基またはエチル基である。)で表されるサリチル酸エステルより、サリチル酸エステル誘導体を製造する方法である。

【0074】製造反応3としては、触媒の存在下下記式(6)-2

【0075】

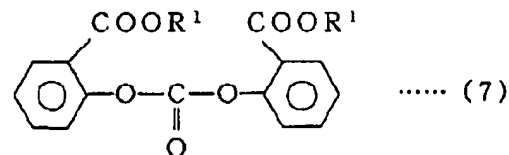
【化30】



【0076】(式中Zは同一もしくは異なり水素原子、および炭素数1から4のアルキル基からなる群から選ばれる基であり、R²²は上記式(1)-2に同じ、R²³は炭素数1から30のアリール基、または炭素数1から30のアラルキル基である。)の芳香族エステル誘導体と下記式(7)

【0077】

【化31】



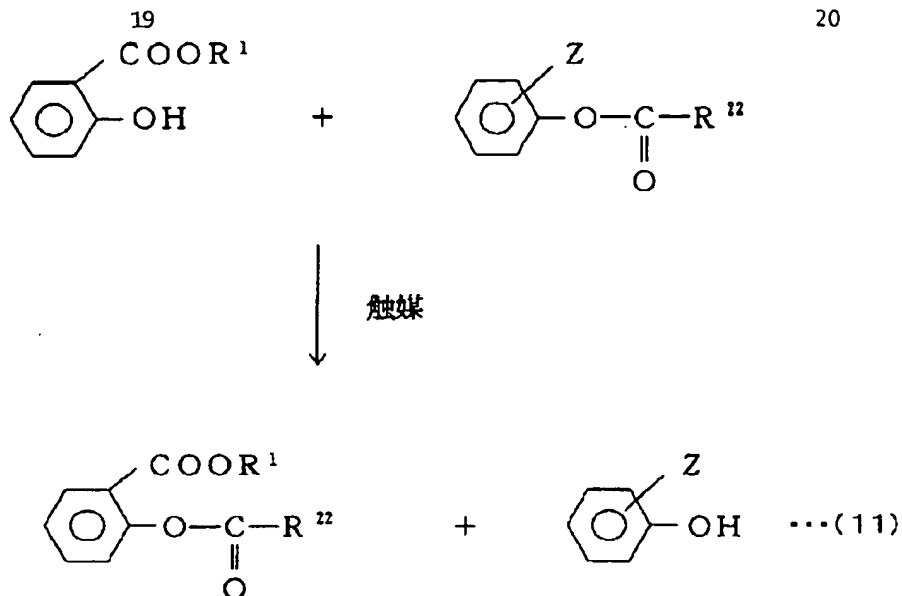
【0078】(式中R¹はメチル基またはエチル基である)の芳香族炭酸エステルより、サリチル酸エステル誘導体を製造する方法である。

【0079】サリチル酸エステル誘導体の製造反応2の反応条件

製造反応2として反応スキームは以下に示すことができる。

【0080】

【化32】



【0081】サリチル酸エステル誘導体は2種以上の混合液で得られる。例えば R^{22} がフェニルオキシ基の場合、そのフェニル基のオルソ位置に COOR^1 基が置換したもの、および置換なしのものの2種が得られる。得られたそれぞれのサリチル酸エステル誘導体は蒸留のような方法で単離することができる。

【0082】上記反応において、反応により生成する上記反応スキーム中の式(11)の芳香族モノヒドロキシ化合物について、その反応釜中の濃度をできるだけ低く保つことが反応を速やかに進行させ、かつ好ましくない副反応を抑えるうえで好ましい。具体的には反応により生成する上記式(11)の芳香族モノヒドロキシ化合物の反応液中濃度を2%以下、さらに好ましくは1%以下に保つのがよい。これよりも芳香族モノヒドロキシ化合物の濃度が高い場合は目的とする物質以外が生成する副反応が起こりやすくなり、また反応速度が遅くなること

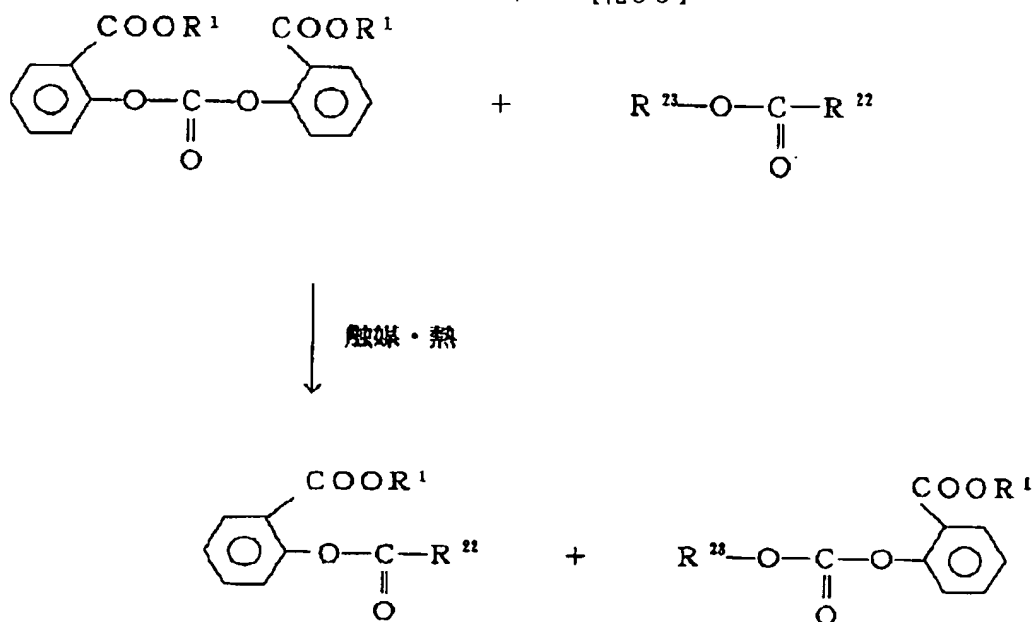
*【0083】この上記式(11)の芳香族モノヒドロキシ化合物濃度を低く抑えるためには、減圧条件で反応を行うのが好ましい。より好ましくは、上記式(11)の芳香族モノヒドロキシ化合物が蒸留回収されるような温度、圧力条件であることが好ましい。反応の温度の範囲としては、 $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $150^\circ\text{C} \sim 280^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $170^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$ である。また、減圧条件としては好ましくは 600 torr 以下であり、さらに好ましくは $500 \sim 100\text{ torr}$ 、より好ましくは $400 \sim 10\text{ torr}$ である。

【0084】サリチル酸エステル誘導体の製造反応3の反応条件

製造反応3として反応スキームは以下に示すことができる。

【0085】

【化33】



【0086】上記のように2種以上のサリチル酸エステル誘導体の混合液で得られるが、それぞれの芳香族炭酸ジエステルは蒸留のような方法で単離することができる。

【0087】反応条件としては、原料のそれぞれが溶融状態にある事が必要であり、反応の温度の範囲としては、100℃～300℃が好ましく、さらに好ましくは120℃～280℃、より好ましくは140℃～260℃であるが、原料および目的化合物の融点、沸点によって調整できる。また、圧力条件としては常圧でかまわないが好ましくは窒素置換した常圧条件133.32hPa(100torr)の範囲で行われる。

【0088】サリチル酸エステル誘導体の製造反応2、3における原料中の不純物

製造反応2、3において上記式(5)で表されるサリチル酸エステル、上記式(6)または(6)-2で表される芳香族エステル誘導体、および上記式(7)で表される芳香族炭酸エステルの塩素量がそれぞれ100ppm以下であることが好ましい。含まれる塩素量は好ましくは20ppm以下、さらに好ましくは10～0.1ppmである。100ppmよりも塩素量が多いと、反応に使用される触媒の活性に悪影響を及ぼし、反応活性が減少するため、好ましくない。

【0089】また、一方の原料の塩素量が100ppm以下であっても、もう一方の原料の塩素量が100ppm以上であれば、反応に使用される触媒の活性に悪影響を及ぼし、反応活性が減少する。双方の原料の塩素量とともに100ppm以下であることが必要な条件である。

【0090】上記原料に含まれる塩素量を100ppm以下に低減する方法としては特に制限はないが、具体的な方法としては熱水で洗浄する方法、ハイドロタルサイトなどの吸着剤により処理する方法や蒸留精製する方法などがあげられる。また、塩素吸着剤で処理してから蒸留するなどいくつかの方法を組み合わせても差し支えない。

【0091】原料の塩素量は元素分析で測定できる。好ましくはドーマン微量電流滴定法などの測定方法がよい。

【0092】さらに上記式(5)で表されるサリチル酸エステル、上記式(6)または(6)-2で表される芳香族エステル誘導体、および上記式(7)で表される芳香族炭酸エステルに含まれる金属の総量がそれぞれ50ppm以下であることが好ましい。ここで金属とはアルカリ金属、鉄、銅、鉛、クロム、ニッケル、マンガン、コバルト等である。この合計量はさらに好ましくは20ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下である。これよりも金属量が多いと、反応に使用される触媒の活性を低下させたり、好ましくない副反応を引き起こしたりするため、好ましくない。

【0093】一方の原料の金属量が50ppm以下であっても、もう一方の原料の金属量が50ppm以上であれば、反応に使用される触媒の活性に悪影響を及ぼし、反応活性が極端に減少するため、好ましくない。双方の原料の金属量とともに50ppm以下であることが本発明の目的を達成する上で好ましい。

【0094】上記原料に含まれる金属量を50ppm以下に低減する方法としては特に制限はないが、具体的な方法としては熱水で洗浄する方法、イオン交換樹脂などの吸着剤により処理する方法や蒸留精製する方法などがあげられる。また、熱水洗浄してから蒸留するなどいくつかの方法を組み合わせても差し支えない。

【0095】サリチル酸エステル誘導体の製造反応1～3における原料中の不純物

またサリチル酸エステル誘導体を製造する上記の3種類の反応において、ホスゲン類、上記式(2)～(4)で表される酸ハロゲン化合物またはハロゲン化酸エステル、上記式(5)で表されるサリチル酸エステル、上記式(6)または(6)-2で表される芳香族エステル誘導体、および上記式(7)で表される芳香族炭酸エステルに含まれる水分量がそれぞれ5重量%以下であることが好ましい。水分量はさらに好ましくは4%以下、さらに好ましくは1～0.01%である。これよりも水分が多いと原料のサリチル酸エステル、炭酸ジエステルの加水分解など副反応が起こることがある。

【0096】上記原料に含まれる水分をそれぞれ5%以下に低減する方法としては特に制限はないが、具体的な方法としては蒸留精製する方法、加熱乾燥する方法、減圧乾燥する方法、無水硫酸マグネシウムなどの乾燥剤を用いる方法などがあげられる。また、乾燥剤で水分を吸着してから蒸留するなどいくつかの方法を組み合わせても差し支えない。

【0097】さらにサリチル酸エステル誘導体を製造する上記の3種類の反応においてホスゲン類、上記式(2)～(4)で表される酸ハロゲン化合物またはハロゲン化酸エステル、上記式(5)で表されるサリチル酸エステル、上記式(6)または(6)-2で表される芳香族エステル誘導体、および上記式(7)で表される芳香族炭酸エステルに含まれる芳香族ヒドロキシ化合物がそれぞれ3重量%以下であることが好ましい。

【0098】ここで芳香族ヒドロキシ化合物とは、上記式(2)または(4)のハロゲン化酸エステルを加水分解したときに生じる下記式(12)または(13)

【0099】

【化34】 $\text{HO-Xa} \cdots (12)$

(式中Xaは炭素数1から30のアルキル基、炭素数1から30のアリール基、炭素数6から30のアラルキル基であり、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカル

ルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、炭素数6から10のアリールオキシカルボニル基またはアラルキルオキシカルボニル基で置換されていても良い)

【0100】

【化35】 $\text{HO}-\text{Y}-\text{OH}$ ・ ・ ・ (13)

(式中Yは炭素数1から30の2価のアルキレン基、アリーレン基、またはアラルキレン基を表す)の芳香族ヒドロキシ化合物、または上記式(5)のサリチル酸エステル中に含まれる不純物としての芳香族ヒドロキシ化合物のことをいう。

【0101】式(5)のサリチル酸エステル中に含まれる不純物としての芳香族ヒドロキシ化合物の具体例としてはフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、p-ヒドロキシ安息香酸メチル、p-ヒドロキシ安息香酸エチルなどがあげられる。

【0102】芳香族モノヒドロキシ化合物の含量としては好ましくは3%以下であり、好ましくは2%以下、さらに好ましくは1.0~0.01%である。

【0103】上記原料に含まれる芳香族モノヒドロキシ化合物含量をそれぞれ3%以下に低減する方法としては特に制限はないが、具体的な方法としては本発明の目的とするサリチル酸エステル化合物を合成する前に蒸留精製する方法、再結晶する方法、層状粘度鉱物などの吸着剤により処理する方法などがあげられる。また、蒸留精製してから再結晶するなどいくつかの方法を組み合わせても差し支えない。再結晶する溶媒は特に制限はなく、キシレンなどが好ましく用いられる。

【0104】サリチル酸エステル誘導体の製造反応2、3における触媒

上記の(1)~2で表されるサリチル酸エステル誘導体を製造する反応(製造反応2、3)に用いられる触媒は、本発明の範囲内においてはいかなる公知のエステル交換触媒を用いることができるが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、元素周期律表における第3族、および第12族の化合物が好ましく用いられる。

【0105】アルカリ金属の化合物とは、具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム金属やそれらの水酸化物、塩酸塩、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩類、カルボン酸塩などの有機酸塩類、アルコールやフェノラートなどのアルコキシド類などのことをいう。

【0106】アルカリ土類金属の化合物とは、具体的にはベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム金属やそれらの水酸化物、酸化物、塩酸塩、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩類、カルボン酸塩などの有機酸塩類、アルコールやフェノラートなどのアルコキシド類などのことをいう。

【0107】元素周期律表における第3族の化合物とは、具体的にはスカンジウム、イットリウム、ランタン

などのランタノイド類やアクチノイド類金属やそれらの水酸化物、酸化物、塩酸塩、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩類、カルボン酸塩などの有機酸塩類、アルコールやフェノラートなどのアルコキシド類などのことをいう。

【0108】元素周期律表における第12族の化合物とは、具体的には亜鉛の水酸化物、酸化物、塩酸塩、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩類、カルボン酸塩などの有機酸塩類、アルコールやフェノラートなどのアルコキシド類などのことをいう。

【0109】これらの中ではカルシウムの酸化物、ランタンの酸化物、ランタンのアルコキシドまたは亜鉛カルボキシレートが特に好ましく用いられる。

【0110】ランタンアルコキシドとしては、トリメトキシランタン、トリエトキシランタン、トリプロポキシランタン、トリセチルオキシランタン、トリスチアールオキシランタン、トリベヘニルオキシランタンなどの脂肪族アルコキシランタン類、トリフェノキシランタンなどの芳香族アルコキシランタン類をあげることができ、また亜鉛カルボキシレートとしては、酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、セバシン酸亜鉛、アスコルビン酸亜鉛などの化合物を例示することができる。

【0111】もっとも好ましい触媒に酸化ランタンをあげることができる。しかしながら酸化ランタンは空気中に放置することにより二酸化炭素、水分等を吸着し、二酸化ランタンなどに変質することが知られており、このように変質した酸化ランタンを反応に用いると、触媒活性が低く反応の選択性も悪化することが明らかとなった。これを防止するためには、酸化ランタンを加熱し、吸着したガス成分を除くことによって好ましい触媒活性を得ることが本発明者らにより解明された。従って、本発明の触媒として用いられる酸化ランタンは、500℃における重量減少(吸着したガス成分の放出による重量減少)が3%以内のものを用いるのが好ましく、この品質の酸化ランタンを得る方法としては、通常400度以上、好ましくは500から1500℃で焼成処理を行うことによって達成される。

【0112】上記触媒は単独で用いてもよく、また組み合わせで用いてもよい。また所望により添加時期を別々にしてもよくこれら触媒の使用法についてはとくに制限はない。これら触媒の使用量としては各々の金属原子が原料であるサリチル酸エステル1モル当り $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ 当量となる割合で用いるのが好ましい。より好ましい割合は同じ基準に対し $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量となる割合である。特に好ましい割合は同じ基準に対し $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。

【0113】また、本発明においては触媒として含窒素塩基性化合物も好ましく用いられる。ここで含窒素塩基性化合物としてはテトラメチルアンモニウムヒドロキシ

ド (Me, NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (Et, NOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (Bu, NOH)、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (ϕ -CH₂, (Me)₃NOH)、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどのアルキル、アリール、アラルキル基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ヘキサデシルジメチルアミンなどの3級アミン類、あるいはテトラメチルアンモニウムボロハイドライド (Me, NBH₄)、

テトラブチルアンモニウムボロハイドライド (Bu, NBH₄)、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Bu, NBPh₄)、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート (Me, NBPh₄)などの塩基性塩などを挙げることができる。

【0114】これらのなかではMe, NOHが好ましく用いられ、含窒素塩基性化合物の使用量としては、アンモニウム窒素原子が原料であるサリチル酸エステル1モル当り $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ 当量となる割合で用いるのが好ましい。より好ましい割合は同じ基準に対し $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ 当量となる割合である。特に好ましい割合は同じ基準に対し $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。これら含窒素塩基性化合物触媒は単独で用いても組み合わせて用いてもよい。また、前記金属触媒 (元素周期律表上第1族、第2族、第3族および/または第12族元素の酸化物、アルコキシド、水酸化 *

*物、カルボン酸塩)の一群より選ばれる化合物と組み合わせてもよく、これら触媒の使用法に関しては特に制限はない。

【0115】サリチル酸エステル誘導体の合成反応後の失活、中和

上記の製造反応1において、終了後に残存した塩基性化合物を、無機酸性化合物または有機スルホン酸化合物の酸性化合物、該酸性化合物の塩、および該酸性化合物の誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を添加して中和させる事が好ましい。

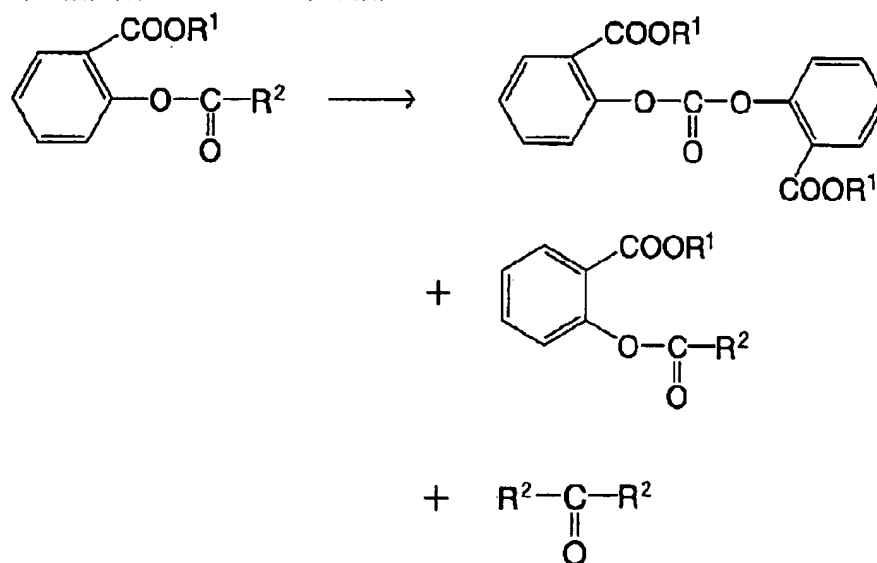
【0116】また上記の製造反応2、3において、該触媒を反応終了後に、無機酸性化合物または有機スルホン酸化合物の酸性化合物、該酸性化合物の塩、および該酸性化合物の誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を添加して、失活させる事が好ましい。

【0117】ここでサリチル酸エステル誘導体を製造する方法において、残存した塩基性化合物を中和せずに、あるいは触媒を失活せずに蒸留により精製しようとした場合、合成反応で得たサリチル酸エステル誘導体が不均化反応をおこしてしまい、収量の低下がおこってしまうため、これを防止しないといけない。

【0118】ここでいう不均化反応とは、下記スキームで表される反応のことを言う。

【0119】

【化36】



【0120】この不均化反応が起こると、サリチル酸エステル誘導体の収量が減少してしまい、好ましくない。酸性化合物の誘導体よりなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物を添加して残存する塩基性化合物を中和することにより、得られたサリチル酸エステル誘導体を蒸留精製する際におこる好ましくない不均化反応を抑えることができ、効率的にサリチル酸エステル誘導体を製造することができ

【0121】ここで上記の残存した塩基性化合物の中和および触媒の失活に用いられる無機酸性化合物としては、無機酸、固体酸が挙げられる。

【0122】無機酸としては、ブレンステッドの定義によるプロトンを供与することができる無機化合物のことをいうが、25℃の水中でプロトンと対イオンに解離し、そのpHが中性以下のものをいい、具体的にはリン

50 酸 (オルトリン酸) 硫酸 硝酸 ホスフィン酸 ホス

ホン酸、ジホスホン酸、塩酸、ピロリン酸、メタリン酸、亜硝酸などが挙げられる。またこれらの酸は金属塩またはアンモニウム塩のようなかたちで用いることもできる。

【0123】固体酸は、固体でありながらブレンステッドの定義によるプロトンを供与することができる無機化合物のことをいうが、具体的にはゼオライト、粘土化合物、金属酸化物、固体リン酸、ヘテロポリ酸などが挙げられる。

【0124】ゼオライトとは結晶性のアルミノケイ酸塩を基本骨格とした縮合ケイ酸塩であり、具体的にはZMS-5 ($\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192})_{16}\text{H}_2\text{O}$ ($n < 27$))、ゼオライトX ($\text{Na}_{86}(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384})_{266}\text{H}_2\text{O}$ 、ゼオライトY ($\text{Na}_{86}(\text{Al}_{86}\text{Si}_{136}\text{O}_{384})_{250}\text{H}_2\text{O}$ などの合成ゼオライト類、モルデナイト ($\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96})_{24}\text{H}_2\text{O}$ 、シャバサイト ($\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{24})_{13}\text{H}_2\text{O}$ などの天然ゼオライト類などが挙げられる。

【0125】粘土化合物としてはカオリン、モンモリロナイト、タルク、酸性白土などが挙げられる。

【0126】金属酸化物としては具体的には TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{MoO}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{WO}_3$ などが挙げられる。

【0127】固体リン酸としては、5酸化2リンなどが挙げられる。

【0128】ヘテロポリ酸とは2種以上の金属によって生成された酸であるが、具体的には、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_3\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ などが挙げられる。

【0129】これらの無機酸性化合物のなかでりん酸、5酸化2リン、タルク、ZMS-5が好ましく用いられる。

【0130】有機スルホン酸化合物の具体例として下記一般式(8)、(9)および(10)からなる群より選ばれる化合物が挙げられる。

【0131】式(8)で表わされる化合物

【0132】

【化37】

$\text{A}^1 - (\text{Y}^1 - \text{SO}_3\text{X}^1)_m \quad \dots (8)$

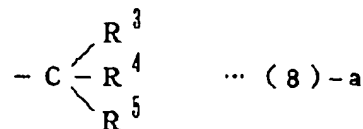
ここで、 A^1 は置換もしくは非置換のm価の炭化水素基であり、 Y^1 は単結合または酸素原子であり、 X^1 は2級または3級の1価の炭化水素基、1当量の金属カチオン、アンモニウムカチオンまたはホスホニウムカチオンであり、mは1~4の整数である。

【0133】 A^1 の炭化水素基としては、炭素数5~15のアルキル基、炭素数6~15のアリール基があげられ、これらは、炭素数1~15のアルキル基で置換されている。

【0134】 X^1 の2級または3級の1価の炭化水素基としては、例えば下記式(8)-a

【0135】

【化38】



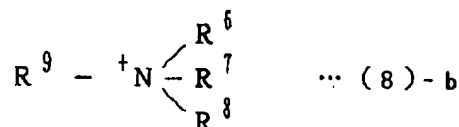
【0136】[ここで、 R^3 、 R^4 は同一もしくは異なり、水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、 R^5 は水素原子、フェニル基もしくは炭素数1~5のアルキル基である。但し、 R^3 、 R^4 および R^5 のうち2つが水素原子であることはない。]で表わされる2級または3級のアルキル基が好ましい。これらのうち、特に R^3 および R^4 が同一もしくは異なり、水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基であり、 R^5 がメチル基またはフェニル基であるのがより好ましい。

【0137】1当量の金属カチオンとしては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムの如きアルカリ金属カチオン；カルシウム、バリウムの如きアルカリ土類金属カチオンの1/2あるいはアルミニウムの如き3価の金属カチオンの1/3等の2価の金属カチオンの1/2、3価の金属カチオンの1/3を挙げることができる。

【0138】アンモニウムカチオンとしては、例えば下記式(8)-b

【0139】

【化39】



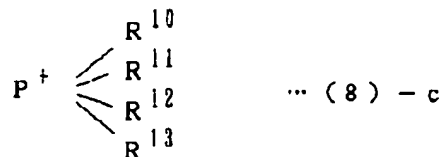
【0140】[ここで、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、互いに独立して水素原子または1価の炭化水素基である。]で表わされるカチオンを挙げることができる。

【0141】式(8)-bにおいて、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ 等が表わす1価の炭化水素基としては、例えば炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数7~10のアラルキル基が挙げられる。

【0142】また、ホスホニウムカチオンとしては、例えば下記式(8)-c

【0143】

【化40】



【0144】[ここで、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、互いに独立に、水素原子または1価の炭化水素基である。]で表わされるカチオンを挙げることができる。

る。

【0145】式(8)－cにおいて、 $R^{10} \sim R^{11}$ が表わす1価の炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基が挙げられる。

【0146】これらのうち、 X^1 としては2級または3級のアルキル基、アルカリ金属カチオン、上記式(8)－bで表わされるカチオンおよび上記式(8)－cで表わされるカチオンが好ましい。

【0147】また上記式(8)において、 m は1～4の整数であり、好ましくは1または2である。

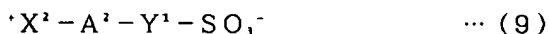
【0148】上記式(8)で表わされる化合物の具体例としては、例えば下記の化合物を挙げることができる。

【0149】すなわち、ドデシルベンゼンスルホン酸2－フェニル－2－ブロピル、ドデシルベンゼンスルホン酸2－フェニル－2－ブチル、オクチルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、デシルスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラエチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラヘキシルホスホニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラオクチルホスホニウム塩、デシルアンモニウムブチルサルフェート、デシルアンモニウムデシルサルフェート、ドデシルアンモニウムメチルサルフェート、ドデシルアンモニウムエチルサルフェート、ドデシルメチルアンモニウムメチルサルフェート、ドデシルジメチルアンモニウムテトラデシルサルフェート、テトラデシルジメチルアンモニウムメチルサルフェート、テトラメチルアンモニウムヘキシルサルフェート、デシルトリメチルアンモニウムヘキサデシルサルフェート、テトラブチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラエチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェート、テトラメチルアンモニウムドデシルベンジルサルフェートなどが挙げられる。

【0150】式(9)で表わされる化合物

【0151】

【化41】

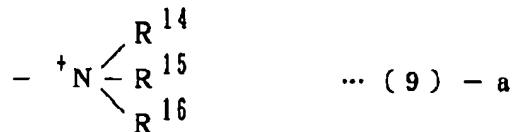


【ここで、 A^2 は2価の炭化水素基であり、 $^+X^2$ は2～4級のアンモニウムカチオンまたは2～4級のホスホニウムカチオンであり、 Y^1 の定義は式(8)に同じである。】上記式(9)中、 A^2 の2価の炭化水素基としては2価の飽和脂肪族炭化水素基が好ましい。この飽和脂肪族炭化水素基としては炭素数1～20のアルキレン基がより好ましい。

【0152】上記式(9)中、 $^+X^2$ はアンモニウムカチオンもしくはホスホニウムカチオンである。アンモニウムカチオンとしては、下記式(9)－a

*【0153】

【化42】



【0154】【ここで、 R^{14} 、 R^{15} および R^{16} は、互いに独立に水素原子または1価の炭化水素基である。】で表わされるカチオンが好ましい。

【0155】 $R^{14} \sim R^{16}$ の1価の炭化水素基としては上記式(1)－bの $R^6 \sim R^7$ に例示したものと同じものを例示することができる。ホスホニウムカチオンとしては、下記式(9)－b

【0156】

【化43】

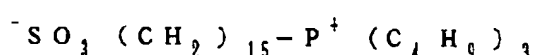
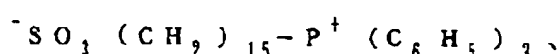
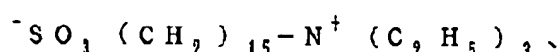
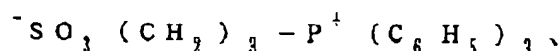
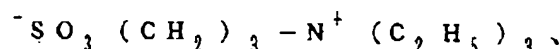
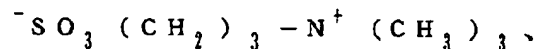


【0157】【ここで、 R^{17} 、 R^{18} および R^{19} は、互いに独立に水素原子または1価の炭化水素基である。】で表わされるカチオンが好ましい。 $R^{17} \sim R^{19}$ が表わす1価の炭化水素基としては、上記(8)－cの $R^{10} \sim R^{11}$ について例示したものと同じものを例示できる。

【0158】上記式(9)で表わされる化合物の具体例としては下記の化合物を例示することができる。

【0159】

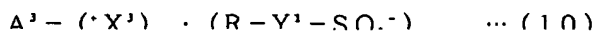
【化44】



【0160】式(10)で表わされる化合物

【0161】

【化45】

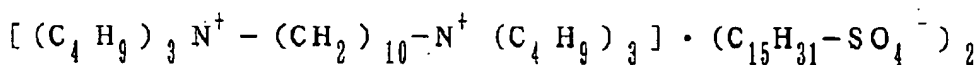
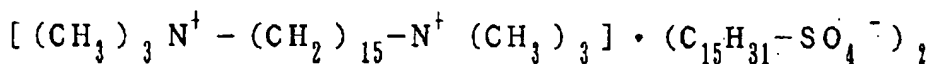
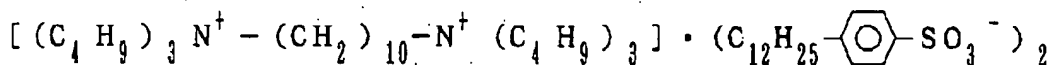
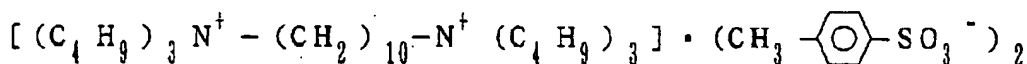
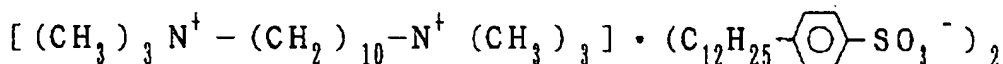
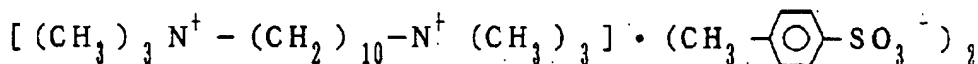


〔ここで、A'はn価の炭化水素基であり、X'はアンモニウムカチオンもしくはホスホニウムカチオンであり、Rは1価の炭化水素基であり、nは2～4の整数であり、Y'の定義は式(8)に同じである。〕

A'のn価の炭化水素基としては、例えば炭素数1～10のアルキル基、アルキレン基等の飽和脂肪族炭化水素基、炭素数6～10のアリール基等、芳香族炭化水素基または炭素数6～10のアラルキル基等の飽和脂肪族芳香族炭化水素基が好ましい。

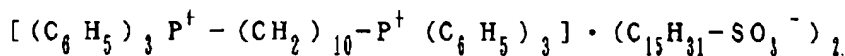
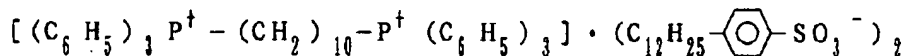
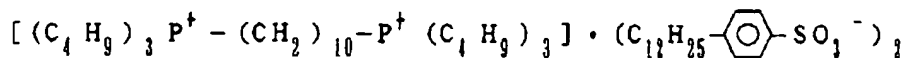
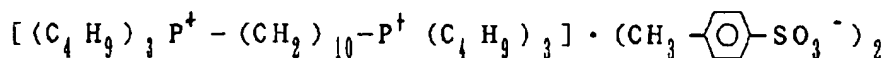
〔0162〕また、X'のアンモニウムカチオンおよびホスホニウムカチオンとしてはそれぞれ例えば前記式(9)ーaおよび(9)ーbで表わされるものを挙げる
ことができる。

*



〔0167〕

※30※〔化47〕



〔0168〕これらの無機酸性化合物及び有機スルホン酸化合物を用いるにあたっては、目的に応じてその酸性度を調節すべく、イオン交換等の前処理をおこなってもかまわない。

〔0169〕これらの該酸性化合物は単独で、あるいは組み合わせて使ってもかまわない。

〔0170〕また残存した塩基性化合物を中和するときの該酸性化合物はサリチル酸エステル誘導体1モルに対して0.001モル%から1モル%、好ましくは0.005モル%から0.5モル%用いることができる。

〔0171〕また触媒を生ずるときに該酸性化合物の

〔0163〕Rは1価の炭化水素基であり、その例としてはアルキル基、アリール基およびアラルキル基が好ましい。アルキル基としては炭素数1～20のものが好ましく、アリール基としては炭素数6～20のものが好ましく、アラルキル基とは炭素数7～20のものが好ましい。

〔0164〕nは2、3または4であり、Y'の定義は前記と同じく、単結合もしくは酸素原子である。

〔0165〕上記式(10)で表わされる化合物の具体例としては下記の化合物を例示することができる。

〔0166〕

〔化46〕

使用量としては、合成反応に用いた触媒の金属原子または窒素原子に対して通常0.1～10モル等量用いられる。好ましくは0.5～5モル等量用いられ、より好ましくは1.0～3モル等量用いられる。

〔0172〕これら酸性化合物存在下で蒸留する装置の形状、種類、材質、表面処理については、いかなるものも利用できる。好ましくは十分な理論段数を有し圧損の少ない蒸留塔がある蒸留装置を用い、蒸留を行うのがよい。

〔0173〕末端封止反応または重合促進反応

本発明では上記に記載した不純物の含量を特定値以下

とするサリチル酸エステル誘導体、および上記に記載した方法により製造したサリチル酸エステル誘導体を、芳香族ポリカーボネート製造における末端封止剤または重合促進剤として使用することができる。本発明で開示したサリチル酸エステル誘導体を用いることによって、末端封止反応速度または重合促進反応速度を損なうことなく、色調が良好な色相の良いポリカーボネートを製造す*

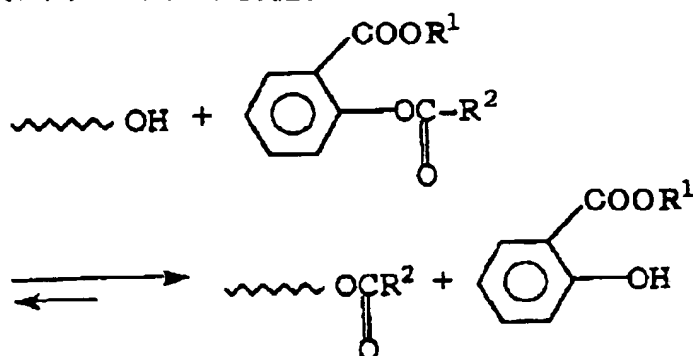
*ることができる。

【0174】末端封止反応の反応スキームは以下のとおりである。

【0175】(スキーム3)

【0176】

【化48】



【0177】ここでいう末端封止反応とは、溶融法によりポリカーボネートを重合した後に、ポリマーの末端基に含まれる水酸基をカーボネート結合またはエステル結合により封止することをいう。具体的には、ポリカーボネートの重縮合反応を十分に進めた後に、本発明で開示しているサリチル酸エステル誘導体組成物を用いて末端封止反応を行うことができる。

【0178】末端封止および／または重合促進を行うポリカーボネートの分子量は、通常、塩化メチレン中20℃におけるポリマーの固有粘度 $[\eta]$ が0.2以上であり、好ましくは0.25から0.6、さらに好ましくは0.3から0.5である。

【0179】末端封止剤の添加方法に関しては特に制限はなく、固体のまま添加しても、各種溶剤に溶解してから添加してもよい。また、末端封止剤は重縮合反応が実質的に終了した段階以後であれば、一度に所定量をまとめて添加しても、何度かに分けて添加してもかまわない。

【0180】本発明における末端封止剤の添加量は、重縮合反応が実質的に終了した段階におけるポリマーの末端水酸基に対して0.1～10倍モル、好ましくは0.3～5倍モル、さらに好ましくは0.5～2倍モルである。

【0181】本発明において、末端封止剤を添加するときの圧力条件としては、反応により生成するフェノール類を除去すべく減圧条件が好ましい。具体的には133.32 hPa (100 Torr) 以下、好ましくは66.66 hPa (50 Torr) 以下、さらに好ましくは13.332 hPa (10 Torr) 以下である。通常は1.3332 Pa～133.32 hPa (0.01～100 Torr) の範囲で実施することが好ましい。

【0182】本発明における末端封止剤添加後の反応温

度は、通常250～360℃、好ましくは260～340℃の範囲であり、この範囲よりも低い温度ではポリマーが熔融せず、この範囲よりも高い温度ではポリマーが分解、着色してしまうことがある。

【0183】末端封止反応の圧力条件としては、常圧でもよいが、反応により生成するフェノール類を除去するため、減圧条件が好ましい。好ましくは133.32 hPa (100 Torr) 以下であり、さらに好ましくは13.332 hPa (10 Torr) 以下であり、より好ましくは1.3332 hPa (1 Torr) 以下である。反応時間としては、通常1～30分、好ましくは1～20分であり、所望により1～15分でも可能である。

【0184】また、重合促進反応とは、上記サリチル酸エステル誘導体を用いて、ポリカーボネートの水酸基末端どうしを結合し、重合度を高めることをいう。

【0185】上記式(1)中のR¹が、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、2-(メトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基、2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニル基、または2-(エトキシカルボニル)フェニルオキシカルボニルオキシ基で置換されている炭素数6から30のアリール基、炭素数6から30のアリールオキシ基、炭素数6から30のアラルキル基、または炭素数6から30のアラルキルオキシ基で表されるサリチル酸エステル誘導体を、重合促進剤として用いることができる。

【0186】重合促進剤の添加方法に関しては特に制限はなく、固体のまま添加しても、各種溶剤に溶解してから添加してもよい。また、重合促進剤は一度に所定量をまとめて添加しても、何度かに分けて添加してもかまわ

ない。

【0187】重合促進剤が供給される供給器および重合促進反応を行う反応器には、特に制限はない。

【0188】本発明における重合促進剤の添加量としては、プレポリマーの末端水酸基に対して0.01～1倍モル、好ましくは0.03～0.7倍モル、さらに好ましくは0.05～0.5倍モル加えることができる。

【0189】本発明において、重合促進剤を添加するときの圧力条件としては、反応により生成するフェノール類を除去すべく減圧条件が好ましい。具体的には13.32hPa(100Torr)以下、好ましくは66.66hPa(50Torr)以下、さらに好ましくは13.332hPa(10Torr)以下である。通常は1.3332Pa～13.32hPa(0.01～100Torr)の範囲で実施することが好ましい。

【0190】本発明における重合促進剤添加後の反応温度は、ポリマーに重合促進剤を添加後、通常250～360℃、好ましくは260～340℃の範囲であり、この範囲よりも低い温度ではポリマーが溶融せず、この範囲よりも高い温度ではポリマーが分解、着色してしまう。

【0191】重合促進反応の圧力条件としては、常圧でもよいが、反応により生成するフェノール類を除去するため、減圧条件が好ましい。好ましくは13.32hPa(100Torr)以下であり、さらに好ましくは13.332hPa(10Torr)以下であり、より好ましくは1.3332hPa(1Torr)以下である。反応時間としては、通常1～30分、好ましくは1～20分であり、所望により1～15分でも可能である。

【0192】サリチル酸エステルの回収

末端封止反応または重合促進反応により、上記式(5)のサリチル酸エステルが生成するが、本発明ではこのサ*

*リチル酸エステルを回収し、上記末端封止剤または重合促進剤の合成原料として再利用することができる。

【0193】サリチル酸エステルは、末端封止反応または重合促進反応を少なくとも240℃以上の高温、10torr以下の減圧条件下で反応を進め、蒸気として発生するサリチル酸エステルをコンデンサーを用いて液化し、回収する。

【0194】コンデンサーには公知のあらゆるものを使用でき、水冷式であっても空冷式であってもよい。

【0195】本発明において、回収されたサリチル酸エステルは上記方法によりそのままサリチル酸エステル誘導体合成に用いてもかまわないが、好ましくは精製を行ってから再利用する。

【0196】精製方法としては、溶剤による洗浄等の公知のいかなる方法を用いてもよいが、好ましくは蒸留精製するのが好ましい。

【0197】蒸留における装置の種類や釜の材質などは公知のいかなるものを用いても良いが、好ましくは蒸留塔や還流塔がついており、蒸留塔としては圧力損失の少ない充填材を用いた蒸留装置が好ましい。装置の材質としては、SUS316やSUS304等のステンレス性が好ましい。また釜の内側に、パフ加工を施したりクロムなどの金属メッキを行ったりしても良い。

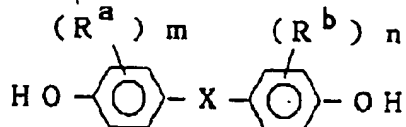
【0198】末端封止反応に供される芳香族ポリカーボネート

本発明において、末端封止反応および重合促進反応に供される芳香族ポリカーボネートとは、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの重縮合物を表わす。

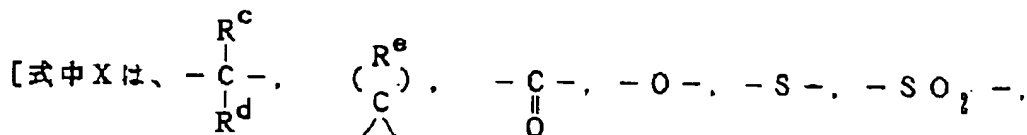
【0199】ここで、芳香族ジヒドロキシ化合物は下記式(13)

【0200】

【化49】



... (13)



-SO-または直接結合を表わす。]

【0201】で示される化合物である。

【0202】上記式(13)中、R^a、R^bは同一または異なり、水素原子、ハロゲン原子または炭素数1から12の炭化水素基である。炭化水素基としては炭素数1から12の脂肪族炭化水素基あるいは炭素数6から12の芳香族炭化水素基が好ましい。ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ

【0203】R^aは炭素数3から8のアルキレン基である。アルキレン基としては、ベンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0204】式中R^c、R^dは同一または異なり、ハロゲン原子、または炭素数1から12の1価の炭化水素基である。炭化水素基としては炭素数1から12の脂肪族炭化水素基あるいは炭素数6から12の芳香族炭化水素基

を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【0205】上記芳香族ジヒドロキシ化合物としては、具体的には以下に示す化合物を挙げることができる。すなわち、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-*m*-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシプロモフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルスルフィドなどのジヒドロキシアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルスルホンなどのジヒドロキシアリールスルホン類などが挙げられる。

【0206】これらのうちでは特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が好ましく用いられる。これらの芳香族ジヒドロキシル化合物は単独または組み合わせて用いることができる。

【0207】炭酸ジエステル化合物としては、具体的にはジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネートなどのジアリールカーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート類、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネートなどのアルキルアリールカーボネート類などを挙げることができる。

【0208】これらのうち、特にジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。これらの芳香族ジヒドロキシル化合物は単独または組み合わせて用いることができる。これらの炭酸ジエステル化合物は芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して過剰量、好ましくは1.01から1.20モル用いることが望ましい。

【0209】ポリマー製造に用いる触媒としては、あらゆる公知の触媒を用いてもよい。それらの中でアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、アルコール、フェノレートや、有機または無機酸のアルカリ(土類)金属塩、元素周期律表上第14族元素のオキソ酸またはアト錯体のアルカリ(土類)金属塩、あるいは含窒素塩基性化合物などが好ましく用いられる。

【0210】これらの化合物はポリカーボネートの原料であるジヒドロキシ化合物1モルに対して10⁻³モルから

10⁻¹モル、好ましくは10⁻²モルから10⁻¹モル用いることができる。

【0211】これらの触媒は単独または組み合わせて用いることができる。

【0212】これらの触媒を、組み合わせて用いる場合は、その目的に応じて、たとえば1つの触媒化合物を重合開始時に、他の触媒化合物を重合途中に加えるなどのように、添加時期や方法を個別にしてもかまわない。

【0213】ポリカーボネートの重合(ジヒドロキシ化合物とジアリルカーボネートとの熔融エステル交換反応)は、従来知られている通常の方法と同様な条件下で行なうことができる。

【0214】具体的には、第1段目の反応を80~250℃、好ましくは100~230℃、さらに好ましくは120~190℃の温度で、0.5~5時間、好ましくは1~4時間、さらに好ましくは1.5~3時間、減圧下、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリルカーボネートとを反応させる。次いで反応系の真空系を高めながら反応温度を高めて、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリルカーボネートとの反応を行い、最終的には5mmHg以下、好ましくは1mmHg以下の減圧下で、240~320℃で、芳香族ジヒドロキシ化合物とジアリルカーボネートとの重縮合反応を行う。

【0215】重縮合反応は、連続式で行ってもよく、バッチ式で行ってもよい。また上記の反応を行うに際して用いられる重合装置は槽型であっても管型であってもよい。

【0216】本発明においては、末端封止反応後のポリマーに、触媒の失活剤を用いることができる。触媒の失活剤としては公知のいかなる剤が使用できるが、好ましくは、有機スルホン酸の塩、有機スルホン酸エステル、有機スルホン酸無水物、有機スルホン酸ベタインなどのスルホン酸化合物が好ましい。

【0217】触媒の失活剤として特に好ましくは、スルホン酸塩であり、これらの中でもスルホン酸の有機ホスホニウム塩や有機アンモニウム塩が好ましく用いられる。

【0218】これらの触媒失活剤は、ポリマーに対して0.01から500ppm、好ましくは0.01~300ppm用いることができる。

【0219】また、触媒失活剤をポリマーに添加する反応器に関しては特に制限はない。

【0220】本発明では上記のようにして得られる末端が封止されたポリカーボネートに通常の耐熱安定性、紫外線吸収剤、離型剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、防曇剤、天然油、合成油、ワックス、有機系充填剤、無機系充填剤などを添加してもよい。

【0221】用途について

このようにして得られる芳香族ポリカーボネートは、色調が優れ、光学的性質に特に優れたものである。さらに

は末端封止剤／重合促進剤により混入される塩素含量を低くすることができるので、金属皮膜の安定性に優れることから、光学材料用途、特に光ディスク基板用途に好ましく用いることができる。つまり本発明で得られるポリカーボネートは、ディスクに成型し、記録膜として金属皮膜、例えばアルミ薄膜を蒸着した際の皮膜剥離が少ないので、特に光ディスク基板用途に好ましく用いることができる。

【0222】

【発明の効果】本発明によりポリカーボネートの末端封止剤または重合促進剤として有効に作用するサリチル酸エステル誘導体を得ることができる。それにより色調が良好であり光学材料用途に好適なポリカーボネートを得ることができる。

【0223】

【実施例】以下、実施例に基づき、本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0224】〔サリチル酸エステル誘導体合成〕本発明において物性測定は以下の方法によって測定した。

【0225】(i) 元素分析：塩素量、窒素量は、サンプルを800～825℃で燃焼した後にドーマン微量電流滴定法で測定した。ナトリウム量、カリウム量、鉄量、クロム量、ニッケル量はサンプルを650℃で処理、塩酸で抽出後、ICP分析（日本ジャーレル・アッシュ社、ICAP-575II型）により定量した。

【0226】(ii) 化合物の純度、収率および原料中の芳香族ヒドロキシ化合物：高速液体クロマトグラフィー（東ソー（株）製SC-8020システム、野村化学製Deversil ODS-7カラム、紫外吸収で検出、水／アセトニトリル溶媒）で測定したときの目的物ピーク面積／全ピーク面積×100（％）により計算した。

【0227】収率は原料のサリチル酸エステル（実施例1～7の場合）または芳香族エステル誘導体である炭酸ジエステル（実施例8～11の場合）の使用モルに対するプロダクトのモルの割合で表示した。

【0228】〔実施例1～7〕下記表1～4に示すサリチル酸エステル0.3モルと、サリチル酸エステルに対して0.95倍モル量のホスゲン類、ハロゲン化酸エステルまたは酸ハロゲン化物を原料に用い反応を行った。溶媒には下記表1～4に示した溶媒の十分量を用い、下記表1～4に示す塩基の存在下、4度以下でカップリング反応を行った。カップリングは攪拌条件下で行い、塩基性化合物はサリチル酸エステルに対して1.05倍モル量使用した。

【0229】反応液の全量を0.1Nクエン酸水溶液、0.1N重炭酸ソーダ水溶液、および純水で順次十分に洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで脱水した。その後溶媒を除去し、得られた沈殿に対して下記表1～4に示

す酸性化合物（各0.01g）を添加して蒸留精製を行った。蒸留は2 torr以下の高真空中で行った。

【0230】〔比較例1～2〕下記表4～5に示すサリチル酸エステル0.3モルと、サリチル酸エステルに対して1.20倍モル量のハロゲン化酸エステルを原料に用い実施例1と同様に反応を行った。塩基はサリチル酸エステルに対して1.05倍モル量使用した。

【0231】反応液の全量を下記表4～5に示す洗浄方法で順次十分に洗浄後、無水硫酸マグネシウムで脱水した。その後溶媒を除去し、下記表4～5に示す溶媒系で再結晶を行った。

【0232】〔実施例8～10〕下記表6～7に示すサリチル酸エステル1.0モルと、サリチル酸エステルに対して0.3倍モル量の芳香族エステル誘導体である炭酸ジエステルを原料に用い反応を行った。反応容器には500ml容の3つ口フラスコに30cm長の蒸留塔がついた反応器を用いた。触媒には下記表6～7に示した種、量を用い、下記表6～7に示す温度条件下、反応により生成する芳香族ヒドロキシ化合物を留去しながらエステル交換反応を行った。反応時間は2～4時間で行った。

【0233】反応後、下記表6～7に示す種、量の失活剤を反応液に添加し、蒸留精製を行った。蒸留は2 torr以下の高真空中で行った。

【0234】〔比較例3～4〕下記表7～8に示すサリチル酸エステル1.0モルと、サリチル酸エステルに対して0.3倍モル量の炭酸ジエステルを原料に用い、実施例8と同様に合成を行った。

【0235】〔実施例11〕下記表8に示す芳香族炭酸エステル1.0モルと、芳香族エステル誘導体である炭酸ジエステル1.0モルを原料に用い反応を行った。反応容器には500ml容のフラスコに攪拌機のついた反応器を用いた。触媒には下記表8に示した種、量を用い、下記表8に示す温度条件下で不均化交換反応を行った。

【0236】反応後、下記表8に示す種、量の失活剤を反応液に添加し、蒸留精製を行った。蒸留は2 torr以下の高真空中で行った。

【0237】〔ポリカーボネート末端封止反応、重合促進反応〕ポリマーの物性は以下の方法により測定した。

【0238】(i) 固有粘度 $[\eta]$ ：塩化メチレン中20℃でウペローデ粘度計で測定した。

【0239】(ii) ポリマー末端基の定量：サンプル0.02gを0.4mlの重水素置換クロロホルムに溶解し、20℃で $^1\text{H-NMR}$ （日本電子社製EX-270）を用いて末端基を定量した。水酸基末端濃度（モル％）は全末端数に対する各構造の割合により計算した。

【0240】

【数1】水酸基末端濃度（モル％）＝水酸基末端数（モル）／全末端数（モル）×100

【0241】(iii) ポリマー色相：目視で判断した。
 【0242】(iv) 記録膜の耐久性：得られたポリカーボネートのディスクとしての評価は、ポリマーをディスクに成型し、アルミ薄膜（記録膜に相当する）を蒸着し、これの耐久性テストで評価した。得られたポリマーを乾燥（120℃、高真空下、12時間）後、コンパクトディスク（CD）用の金型を用い射出成型板を得た。これにアルミ薄膜をスパッタリングにより形成（膜厚0.1μ）した。90℃、80%相対湿度の条件下に1000時間保持したのち、アルミ薄膜の剥離状態を目視観察した。

【0243】〔末端封止および重合促進に用いるポリカーボネートの合成1〕ビスフェノールA228部、ジフェニルカーボネート220部および触媒としてビスフェノールAのナトリウム塩1×10μモル／原料ビスフェノールAのモル、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド100×10μモル／原料ビスフェノールAを加え、攪拌装置、蒸留器および減圧装置を備えた反応槽に仕込み窒素置換した後、140度で溶解した。30分攪拌後、内温を180℃に昇温し、100mmHgで30分反応させ、生成するフェノールを留去した。さらに200℃に昇温しつつ徐々に減圧し50mmHgで30分間フェノールを留去しつつ反応させた。

【0244】さらに220℃、30mmHgまで徐々に昇温、減圧し、同温同圧で30分、さらに240℃、10mmHg、260℃、1mmHg、270℃1mmHg以下にまで上記と同じ手順で昇温、減圧を繰り返し反応を続行した。

【0245】最終的に同温・同圧で1時間重合を行い、ポリカーボネート樹脂の固有粘度が0.35程度になった段階で、反応を終了、樹脂をベレダイズ化した。

【0246】ポリマーの $[\eta] = 0.344$ 、水酸基含有率(%)は45%であった。

【0247】〔実施例12～13 実施例で合成したサリチル酸エステル誘導体による末端封止反応〕上記の方法により調製したポリマー100部を270度で溶解し、実施例2、8で合成したサリチル酸エステル誘導体2.9部を減圧条件下（50mmHg）で添加した。その後、270℃1mmHg以下で5分間反応を継続

し、得られたポリカーボネートの各 $[\eta]$ 、末端基濃度を測定した。得られたポリカーボネートの分析結果を表9に示す。

【0248】〔実施例14 実施例で合成したサリチル酸エステル誘導体による重合促進反応〕上記の方法により調製したポリマー100部を270度で溶解し、実施例6で合成したサリチル酸エステル誘導体1.5部を減圧条件下（50mmHg）で添加した。その後、270℃1mmHg以下で5分間反応を継続し、得られたポリカーボネートの $[\eta]$ 、末端基濃度を測定した。得られたポリカーボネートの分析結果を下記表9に示す。

【0249】〔比較例5～6 比較例で合成したサリチル酸エステル誘導体による末端封止反応〕上記の方法により調製したポリマー100部を270度で溶解し、比較例1、2で合成したサリチル酸エステル誘導体2.9部を用いた以外は実施例12と同様に行った。得られたポリカーボネートの分析結果を下記表10に示す。

【0250】〔サリチル酸エステル回収〕

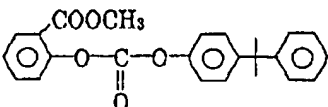
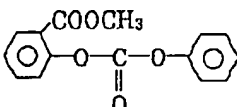
〔実施例15 末端封止反応により生成したサリチル酸エステルの回収〕実施例12において、末端封止反応により生成したサリチル酸メチルの蒸気を水冷式のコンデンサーを通して回収した。回収量は用いたサリチル酸エステル誘導体2.9重量部に対して1.1重量部回収できた。これを蒸留精製する事により、純度99%のサリチル酸メチル0.84重量部得る事ができた。

【0251】〔実施例16 回収したサリチル酸エステルを用いたサリチル酸エステル誘導体の合成〕実施例15において得たサリチル酸メチルを通して実施例2と同様の方法で下記表11に示すサリチル酸エステル誘導体を合成した。合成した結果を下記表11に示す。

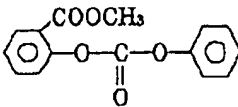
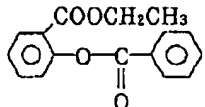
【0252】〔実施例17 実施例17で合成したサリチル酸エステル誘導体によるポリカーボネートの末端封止反応〕実施例16において得たサリチル酸エステル誘導体を上記ブレポリマーに用い、末端封止反応を実施例12と同様に行った。得られた結果（重合度、ポリマー物）を下記表12に示す。

【0253】

〔表1〕

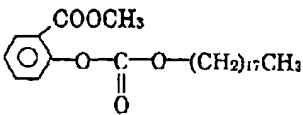
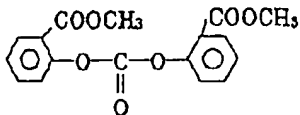
		実施例 1		実施例 2	
サリチル酸 エステル誘導体					
原 料	原料不純物	サリチル酸 メチル	P-クミルフェニル クロロフォーマート	サリチル酸 メチル	フェニルクロロ フォーマート
	C1 (ppm)	—	—	—	—
	N (ppm)	—	—	—	—
	金属 (ppm)	—	—	6	7
	水分 (%)	—	—	—	—
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	—	—	—	—
反 応 条 件	塩基性化合物	トリエチルアミン		ピリジン	
	溶媒	ジクロロメタン		ジクロロメタン	
	洗浄方法	洗浄① (*1)		同左	
	蒸留				
	無機酸	リン酸		5酸化2リン	
	スルホン酸	—		—	
プ ロ ダ ク ト	再結晶	—		—	
	純度 (%)	97		96	
	収率 (%)	88		90	
	不純物				
	C1 (ppm)	8		9	
	N (ppm)	—		—	
	金属 (ppm)	—		5	

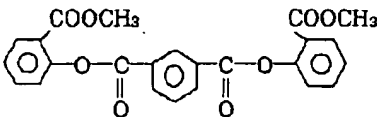
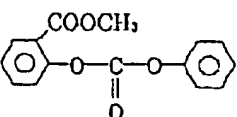
*1 洗浄①: 0.1Nクエン酸水溶液、0.1N重炭酸ソーダ水溶液、純水で順次洗浄した。

		実施例 3		実施例 4	
サリチル酸 エステル誘導体					
原料	原料不純物	サリチル酸 メチル	フェニルクロロ フォームート	サリチル酸 エチル	ベンゾイル クロリド
	C 1 (ppm)	—	—	—	—
	N (ppm)	—	—	2	<1
	金属 (ppm)	2	<1	5	3
	水分 (%)	3	2	1	<1
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	—	—	2	<1
反応条件	塩基性化合物	トリメチルアミン		水酸化ナトリウム	
	溶媒	ジクロロメタン		ジクロロメタン	
	洗浄方法	洗浄①		同左	
	蒸留	—		—	
プロダクト	無機酸	硫酸		—	
	スルホン酸	—		P-トルエンスルホン酸	
	再結晶	—		—	
プロダクト	純度 (%)	95		96	
	収率 (%)	89		86	
	不純物	—		—	
	C 1 (ppm)	10		7	
	N (ppm)	7		5	
	金属 (ppm)	3		2	

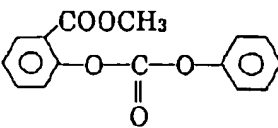
【0255】

【表3】

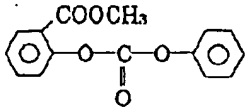
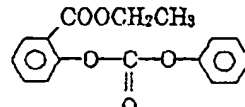
		実施例 5		実施例 6	
サリチル酸 エステル誘導体					
原料	原料不純物	サリチル酸 メチル	ステアリル クロロフォーマート	サリチル酸 メチル	ホスゲン ダイマー
	C 1 (ppm)	8	—	5	—
	N (ppm)	3	<1	1	<1
	金属 (ppm)	2	2	<1	1
	水分 (%)	3	1	1	1
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	1	<1	<1	<1
反応 条件	塩基性化合物	トリエチルアミン		アンモニア	
	溶媒	ジクロロメタン		ジクロロメタン—水	
	洗浄方法	洗浄①		同左	
	蒸留				
	無機酸	—		—	
	スルホン酸	—		—	
プロ ダ ク ト	再結晶	キシレン—ヘプタン		キシレン—ヘプタン	
	純度 (%)	91		96	
	収率 (%)	81		90	
	不純物				
	C 1 (ppm)	11		6	
	N (ppm)	—		3	
	金属 (ppm)	—		2	

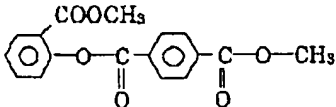
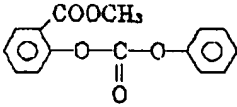
		実施例 7		比較例 1	
サリチル酸 エステル誘導体					
原料	原料不純物	サリチル酸 メチル	イソフタル酸 ジクロリド	サリチル酸 メチル	フェニルクロロ フォーマート
	Cl (ppm)	8	—	—	—
	N (ppm)	3	—	—	—
	金属 (ppm)	2	—	—	—
	水分 (%)	3	2	—	—
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	1	—	—	—
反応 条件	塩基性化合物	トリエチルアミン		トリエチルアミン	
	溶媒	キシレン		ジクロロメタン	
	洗浄方法	洗浄①		洗浄② *2	
	蒸留				
	無機酸	—		リン酸	
	スルホン酸	—		—	
プロ ダ ク ト	再結晶	キシレン-ヘプタン		—	
	純度 (%)	92		94	
	収率 (%)	84		—	
	不純物				
	Cl (ppm)	8		190	
	N (ppm)	—		—	
	金属 (ppm)	—		—	

*2 洗浄②: 反応液を1%HCl、純水で順次洗浄した。

		比較例 2	
サリチル酸 エステル誘導体			
原料	原料不純物	サリチル酸 メチル	フェニルクロロ フォーマート
	C l (ppm)	—	—
	N (ppm)	—	—
	金属 (ppm)	220	—
	水分 (%)	—	—
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	—	—
反応 条件	塩基性化合物	トリエチルアミン	
	溶媒	ジクロロメタン	
	洗浄方法	洗浄③ *3	
	蒸留		
	無機酸	—	
	スルホン酸	—	
プロ ダ ク ト	再結晶	キシレン-ヘプタン	
	純度 (%)	97	
	収率 (%)	—	
	不純物		
	C l (ppm)	360	
	N (ppm)	—	
	金属 (ppm)	43	

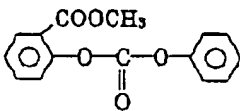
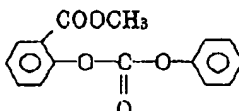
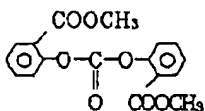
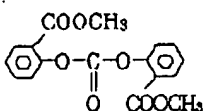
*3 洗浄③：反応液を純水で洗浄した。

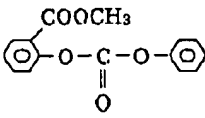
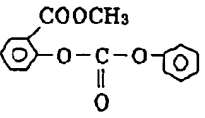
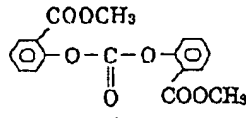
		実施例 8		実施例 9	
サリチル酸 エステル誘導体					
原料	原料不純物	サリチル酸 メチル	ジフェニル カーボネート	サリチル酸 エチル	ジフェニル カーボネート
	Cl (ppm)	2	—	3	3
	N (ppm)	—	—	<1	—
	金属 (ppm)	—	—	1	2
	水分 (%)	—	—	—	—
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	—	—	—	—
反応 条件	触媒	La_2O_3		テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	
	量 g	1.0		0.1	
	温度 $^{\circ}\text{C}$	200		200	
	蒸留				
	無機酸	リン酸		タルク	
	スルホン酸	—		—	
プロ ダ ク ト	再結晶	—		—	
	純度 (%)	96		94	
	収率 (%)	40		36	
	不純物				
	Cl (ppm)	1		2	
	N (ppm)	—		1	
	金属 (ppm)	—		1	

		実施例 10		比較例 3	
サリチル酸 エステル誘導体					
原料	原料不純物	サリチル酸 メチル	テレフタル酸 メチルフェニル	サリチル酸 メチル	ジフェニル カーボネート
	C 1 (ppm)	2	3	320	—
	N (ppm)	3	<1	—	—
	金属 (ppm)	3	4	—	—
	水分 (%)	2	1	—	—
	芳香族ヒドロキシ化合物 (%)	<1	<1	—	—
反応条件	触媒	ステアリン酸亜鉛		La ₂ O ₃	
	量 g	0.2		1.0	
	温度 °C	200		200	
	系留	—		リン酸	
	無機酸	—		—	
	スルホン酸	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩		—	
プロダクト	再結晶	—		—	
	純度 (%)	93		—	
	収率 (%)	30		<1	
	不純物				
	C 1 (ppm)	1		—	
	N (ppm)	<1		—	
	金属 (ppm)	3		—	

【0260】

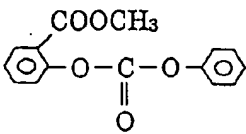
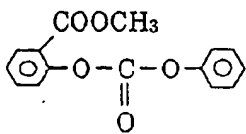
【表8】

		比較例 4		実施例 11	
サリチル酸 エステル誘導体					
原料	原料不純物		ジフェニル カーボネート		ジフェニル カーボネート
	C 1 (ppm)	—	400	3	2
	N (ppm)	—	—	—	—
	金属 (ppm)	—	—	—	—
	水分 (%)	—	—	—	—
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	—	—	—	—
反応条件	触媒	La_2O_3		水酸化ナトリウム	
	量 g	1.0		0.01	
	温度 °C	200		200	
	蒸留				
	無機酸	リン酸		リン酸	
	スルホン酸	—		—	
プロダクト	再結晶	—		—	
	純度 (%)	—		93	
	収率 (%)	<1		—	
	不純物				
	C 1 (ppm)	—		2	
	N (ppm)	—		—	
	金属 (ppm)	—		—	

	実施例12	実施例13	実施例14
サリチル酸 エステル誘導体	実施例2で合成したもの	実施例8で合成したもの	実施例6で合成したもの
構 造			
ポリマー物性 [η]	0.354	0.351	0.571
○日末端 (モル%)	4	3	8
色 相	良 好	良 好	良 好
薄膜剥離	ほとんどなし	ほとんどなし	—

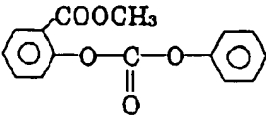
【0262】

【表10】

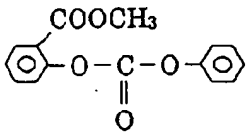
	比較例 5	比較例 6
サリチル酸 エステル誘導体	比較例 1 で合成したもの	比較例 2 で合成したもの
構 造		
ポリマー物性 [η]	0.343	0.335
OH末端 (モル%)	42	43
色 相	少し着色	かなり着色
薄膜剥離	多い	多い

【0263】

【表11】

		実施例 16	
サリチル酸 エステル誘導体			
原料	原料不純物	サリチル酸 メチル	フェニルクロロ フォーメート
	C l (ppm)	—	—
	N (ppm)	—	—
	金属 (ppm)	—	—
	水分 (%)	—	—
	芳香族ヒドロキ シ化合物 (%)	—	—
反応 条件	塩基性化合物	トリエチルアミン	
	溶媒	ジクロロメタン	
	洗浄方法	洗浄① (下記*1)	
	蒸留		
	無機酸	リン酸	
	スルホン酸	—	
プロ ダ ク ト	再結晶	—	
	純度 (%)	95	
	収率 (%)	88	
	不純物		
	C l (ppm)	5	
	N (ppm)	—	
	金属 (ppm)	—	

*1 洗浄①: 0.1Nクエン酸水溶液、0.1N重炭酸ソーダ
水溶液、純水で順次洗浄した。

	実施例 1 7	
サリチル酸 エステル誘導体 構 造	実施例 16 で合成したもの 	10
ポリマー物性 [η]	0.349	20
OH末端 (モル%)	5	
色 相	良好	
薄膜剥離	ほとんどなし	30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 68/02

C 0 7 C 68/02

B

68/06

68/06

Z

69/96

69/96

Z

C 0 8 G 64/14

C 0 8 G 64/14

64/40

64/40

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

C 0 7 B 61/00

3 0 0

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.